ORSAY
n° d'ordre : 3333

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3°Cycle

Spécialité : Physique.des Solides

PAR

François CREUZET

SUJET : Etude des propriétés électroniques de conducteurs organiques: $(TMTTF)_2Br$, $(TMTTF)_2PF_6$ et $(TMTSF)_2BF_4$

soutenue le 4 Novembre 1982 devant la Commission d'examen

MM. FRIEDEL J. Président

BECHGAARD K.

BOK J.

DELHAES P.

JEROME D.

ORSAY
n° d'ordre :3333

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3°Cycle

Spécialité : Physique.des Solides

PAR

François CREUZET

SUJET : Etude des propriétés électroniques de conducteurs organiques: $(TMTTF)_2Br$, $(TMTTF)_2PF_6$ et $(TMTSF)_2BF_4$

soutenue le 4 Novembre 1982 devant la Commission d'examen

MM. FRIEDEL J. Président

BECHGAARD K.

BOK J.

DELHAES P.

JEROME D.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J.FRIEDEL qui m'a accueilli au Laboratoire de Physique des Solides et qui me fait l'honneur d'être le Président du jury.

Par un soutien scientifique constant, Monsieur D.JEROME a su apporter tous les éléments nécessaires à un travail de recherche passionnant. Je l'en remercie très sincèrement.

Tout naturellement mes remerciements iront à Monsieur K.BECHGAARD qui m'a quotidiennement fait bénéficier de son esprit critique ainsi qu'à Messieurs J.BOK et P.DELHAES pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mon travail.

C'est amicalement que MM. SSP PARKIN et T.TAKAHASHI m'ont initié à leur habileté expérimentale, chacun à sa manière, et que Mr.C.BOURBONNAIS a eu la patience de me rendre accessibles maintes subtilités théoriques.

Avec une grande amitié, Mr A.ANDRIEUX m'a aidé, par sa compétence, à résoudre tous les problèmes de laboratoire et Mr.C.ANDRZEJEWSKI m'a donné une assistance technique qui me fut précieuse.

Je veux enfin remercier MM.Y.DUFOUR, C.SOUFFEZ, A.Saint-MARTIN, et A.TOUCHANT pour la réalisation pratique de ce mémoire.

A B S T R A C T

This thesis presents a study of the electronic properties under pressure of organic conductors based on the (TMTTF) molecule (tetramethyltetrathiofulvalene):$(TMTTF)_2Br$ and $(TMTTF)_2PF_6$.

The results for $(TMTTF)_2Br$ are typical of the behaviour seen in this family of compounds: the metal-insulator transition existi at low temperature is suppressed by a pressure of 24 Kbar, possibly with the existence of superconductive fluctuations at low temperature; furthermore, the insulating state is characterized by the stabilisation of a spin-density-wave state.This behaviour, similar to that of the analogous selenide family, suggested a probable theoretical interpretation based on the role of Umklapp scattering.

Finally, an experimental approach of anion ordering effects is presented with $(TMTSF)_2BF_4$ as the principle example.

P L A N

INTRODUCTION

A - Les Systèmes unidimensionnels

I - Présentation des conducteurs organiques à transfert de charge.

II - Les instabilités "basse température" du gaz d'électrons quasi 1D.

1. Conséquences du caractère unidimensionnel
2. Modèle g_1-g_2
3. Approche de Landau-Ginzburg

III - Cas particulier des conducteurs monochaînes à stoechiométrie 2:1

1. La famille $(TMTSF)_2X$
2. La famille $(TMTTF)_2X$

B - Propriétés de transport électrique de $(TMTTF)_2Br$ et $(TMTTF)_2PF_6$

I - Aspect expérimental

1. pression et cryogénie
2. mesure de résistivité

II - Diagramme de phase de $(TMTTF)_2PF_6$

III - Diagramme de phase de $(TMTTF)_2Br$

IV - La Supraconduction dans $(TMTTF)_2Br$

1. Etat supraconducteur tridimensionnel
2. Les fluctuations supraconductrices

C - Etude microscopique de $(TMTTF)_2PF_6$ et $(TMTTF)_2Br$

I - Méthode expérimentale: RMN pulsée

1. Les différents temps de relaxation
2. Méthodes de mesure

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543522_0020

II - Effet de rotation des groupes méthyl

III - Transition Métal-Isolant de $(TMTTF)_2Br$

IV - Transition "basse température" de $(TMTTF)_2PF_6$

D - Rôle de la pression sur les propriétés des conducteurs organiques monochaînes: $(TMTSF)_2X$ et $(TMTTF)_2X$

I - Le processus de diffusion Umklapp

II - Description du diagramme de phase

1. discussion de $(TMTTF)_2Br$
2. Etats intervenant dans le diagramme de phase

III - Conclusion

E - Effet de mise en ordre des anions: $(TMTSF)_2BF_4$

I - Transition Métal-Isolant

II - Interprétation

1. Transition Métal-Isolant dans $(TMTSF)_2ReO_4$
2. Effet de la pression sur $(TMTSF)_2BF_4$

CONCLUSION

REFERENCES

INTRODUCTION

Les corps solides organiques sont réputés pour leurs caractéristiques isolantes ou mécaniques variées. L'introduction d'une nouvelle propriété, celle de conduction électrique, dans cette classe de composés a donné naissance à un nouveau domaine dans la physique du solide, celui des conducteurs organiques. La basse dimension du gaz d'électrons de ces systèmes permet de mener les calculs théoriques au-delà de l'approximation du champ moyen, mettant ainsi en évidence l'importance des fluctuations, même loin des transitions de phase. Dans une première partie (A) nous voulons présenter le cadre de ce travail, après avoir montré les différents traitements théoriques possibles: la famille $(TMTSF)_2X$ est d'un grand intérêt puisque la supraconduction y a été découverte et nous avons voulu aborder les propriétés attenantes au gaz d'électrons par l'étude de sa famille homologue soufrée. La partie B sera consacrée aux propriétés de transport de deux éléments de cette famille $(TMTTF)_2X$. La grande similitude observée a suggéré une étude microscopique (partie C) pour compléter la comparaison entre les deux familles: celle-ci s'est avérée positive et a aussi montré l'apparition d'un nouvel état isolant. Dans la partie D, nous avons essayé de discuter le rôle de la pression sur l'évolution de la transition de phase: bien qu'il soit impossible de donner des conclusions nettes, il apparaît une solution possible, source d'expériences nouvelles. Enfin, la dernière partie (E) est consacrée à l'effet de mise en ordre des anions X^- qui est d'un grand intérêt dans ces systèmes.

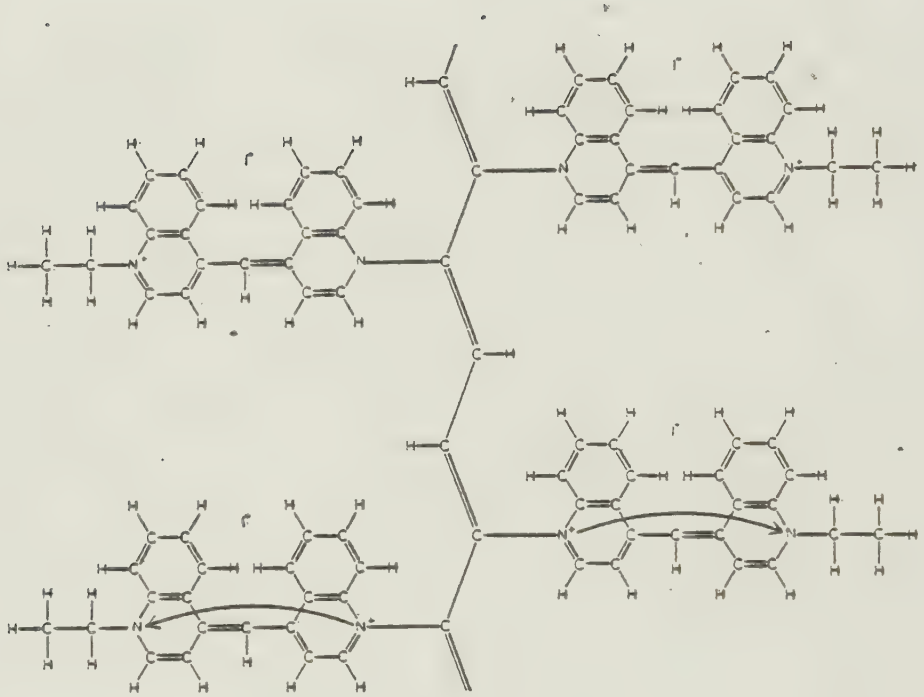


Figure 1

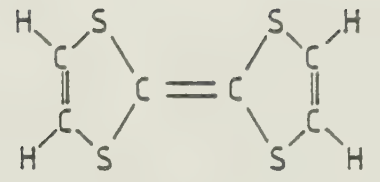
Molécule hypothétique de Little

- A - LES SYSTEMES UNIDIMENSIONNELS

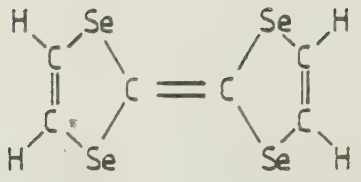
A-I Présentation des conducteurs organiques à transfert de charge

La recherche du phénomène de supraconduction à température ambiante a conduit W.A.Little[1] à imaginer un composé organique pouvant posséder cette propriété. Se basant sur l'effet isotopique bien connu dans la supraconduction, il eut l'idée de remplacer le déplacement des ions (directement lié à la température de transition par le couplage électron-phonon) par un déplacement d'électron, 100.000 fois plus léger. La molécule imaginée est décrite sur la fig.1. Les électrons peuvent facilement se déplacer le long de la chaîne en raison de la succession de liaisons doubles et simples; les molécules adjacentes sont fortement polarisables. L'image simple de l'interaction attractive entre électrons est la suivante: un électron se déplace le long de la chaîne; il polarise une molécule adjacente, créant ainsi un excès de charge positive qui attire un deuxième électron sur la chaîne. Le potentiel BCS est ainsi créé, le phonon intermédiaire étant remplacé par un exciton. Les calculs de Little donnent une température de transition de 2000 K!...

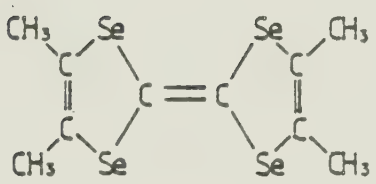
De tels composés n'ont jamais été réalisés. Mais l'idée de synthétiser des conducteurs organiques a persisté et le domaine qu'ils forment actuellement dans la physique du solide connaît un grand essor. Le caractère traditionnellement isolant des solides organiques est dû à l'utilisation de molécules organiques à couches électroniques pleines dont la cohésion est assurée par des interactions de Van der Waals. En utilisant des molécules organiques planes possédant des orbitales moléculaires de type π, il est possible, dans certains cas, de former des sels d'ions radicaux caractérisés par un empilement des molécules le long d'un axe privilégié. Sur cette chaîne, le recouvrement des orbitales π est important: les électrons ont une très grande mobilité dans cette direction; on peut alors définir une structure



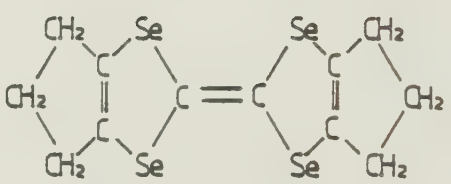
TTF



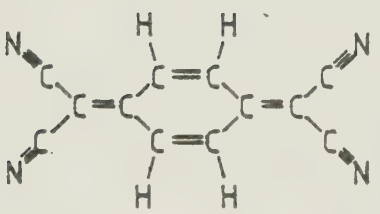
TSeF



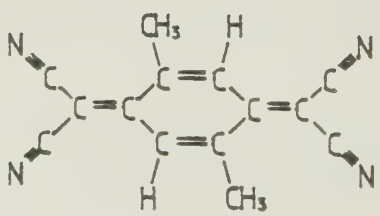
TMTSeF



HMTSeF



TCNQ



DMTCNQ

Figure 2

Exemple de molécules organiques

de bande et la bande de conduction est partiellement remplie car les ions du sel ont modifié le nombre d'électrons sur chaque chaîne. Il est intéressant de noter que, dans ces systèmes, la formation de chaînes moléculaires est étroitement liée aux propriétés conductrices. Il est aussi possible de réaliser de tels conducteurs avec deux types de molécules organiques, l'une donneuse et l'autre acceptrice d'électrons: il y a alors un empilement ségrégé des molécules, et un transfert de charge entre les deux types de chaînes permet de vider partiellement une bande de conduction pour remplir partiellement l'autre; la conduction se fait alors sur chaque type de chaîne.

La figure 2 donne quelques exemples de molécules planes utilisées répondant au double critère: posséder des liaisons π et être acceptrice ou donneuse d'électrons. Cette liste est loin d'être exhaustive, ce qui renforce l'intérêt de ce domaine par la variété des composés concevables. Parmi les composés envisagés dans cette thèse, les échantillons de $(TMTSF)_2X$ ont été obtenus par des méthodes d'oxydation électrochimique sur des solutions de la molécule organique et de l'anion (2). Notons que le cristal commence à apparaître sur l'électrode (de platine par exemple) mais, étant lui-même conducteur, il peut ensuite jouer le rôle de l'électrode, ce qui permet de faire "pousser" des monocristaux (Fig.3). Par contre, ceux de $(TMTTF)_2X$ sont de deux provenances différentes, ce qui peut être à l'origine de certaines différences expérimentales: ceux utilisés pour les mesures de résistivité sont aussi issus de voies électrochimiques, mais ceux utilisés pour les mesures de RMN sont obtenus par métathèse, c'est à dire par échange d'anions sur $(TMTTF)_2BF_4$; par exemple, pour $(TMTTF)_2Br$:

$$(TMTTF)_2BF_4 + (Bu_4N^+Br^-) \rightarrow (TMTTF)_2Br + Bu_4N^+BF_4^-$$

Bu_4N^+ est l'ion tetrabutylammonium

L'empilement de molécules à structure planaire montre que le gaz d'électrons est susceptible de présenter des propriétés essentiellement unidimensionnelles, bien que chaque chaîne ne puisse pas toujours être considérée isolément. Si $t_{\parallel}$ et $t_{\perp}$ sont

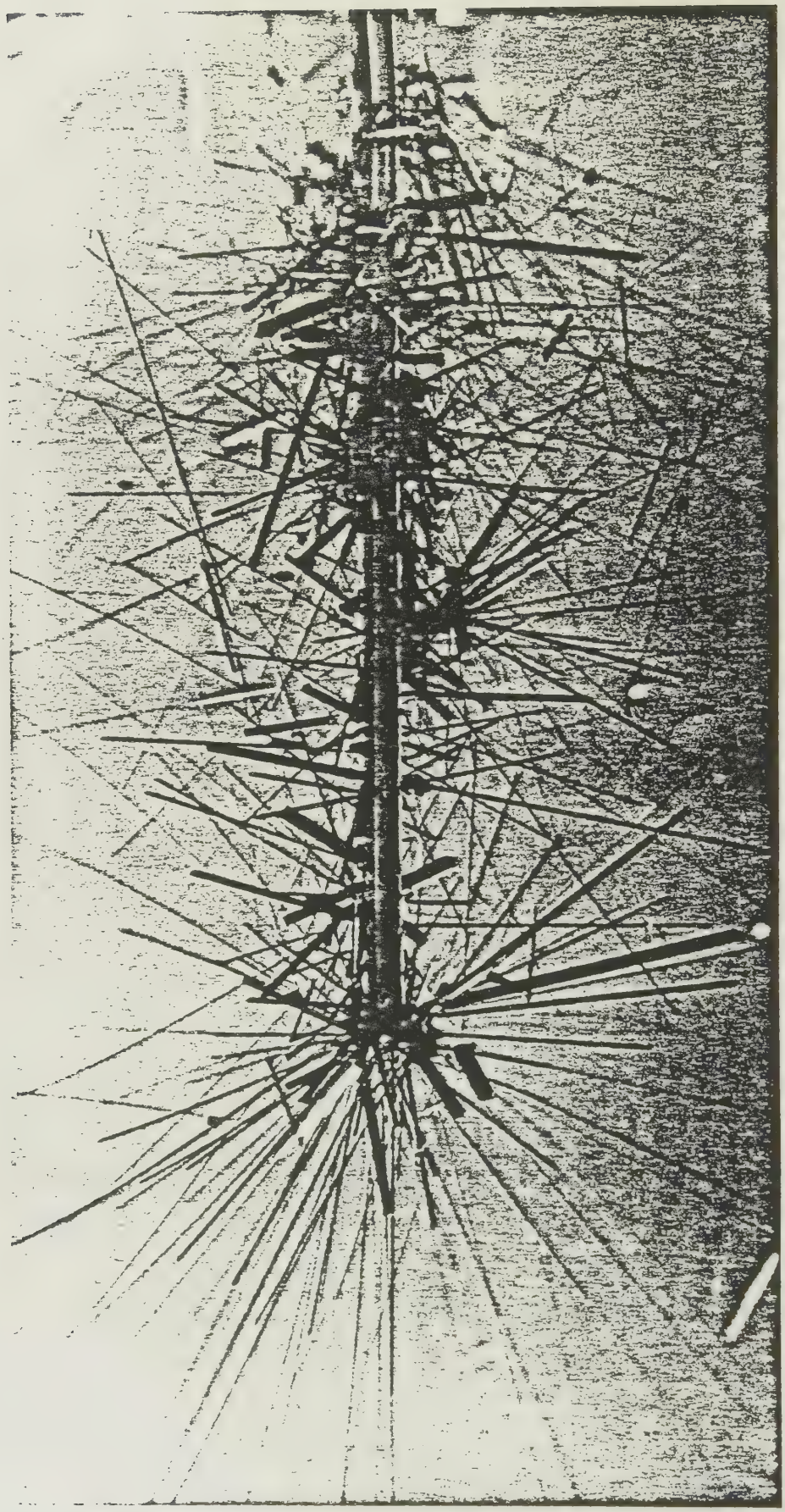


Figure 3

Apparition des échantillons surl'éléctrode

les intégrales de transfert des électrons parallèlement et perpendiculairement à l'axe des chaînes, on vérifie expérimentalement dans la plupart des cas que $t_{\parallel}/t_{\perp} >> 1$. Les propriétés attenantes au réseau comme paramètres de maille, phonons, etc..gardent par contre un caractère tridimensionnel. Il est donc important de bien distinguer pour quelles propriétés du système le caractère unidimensionnel apparaît, et l'on préfère parler du gaz d'électron quasi-unidimensionnel: le couplage entre électrons d'une chaîne à l'autre ne peut être ignoré, ne serait-ce que via le réseau ou par interaction Coulombienne directe.

A-II Les instabilités "basse température" du gaz d'électrons quasi 1D

II.1. Conséquences du caractère 1D

Pour un gaz d'électrons, les états de Bloch peuvent être représentés par un vecteur d'onde $\vec{k}$: état $|\vec{k}>$ d'énergie $\varepsilon(\vec{k})$ (en négligeant le degré de liberté de spin). Un potentiel perturbatif statique réel de vecteur d'onde $\vec{q} \neq \vec{o}$ et d'amplitude $V_{\vec{q}}$ modifie les niveaux d'énergie, au second ordre des perturbations de:

$$\delta\varepsilon(\vec{k}) = \frac{|V_{\vec{q}}|^2}{\varepsilon(\vec{k})-\varepsilon(\vec{k}-\vec{q})} + \frac{|V_{\vec{q}}|^2}{\varepsilon(\vec{k})-\varepsilon(\vec{k}+\vec{q})}$$

La variation totale de l'énergie électronique s'obtient directement, en introduisant la distribution de Fermi-Dirac à la température T: $f_T(x)$

$$\Delta E_{e\ell} = \left| \sum_k \frac{f_T(\varepsilon(\vec{k})) - f_T(\varepsilon(\vec{k}-\vec{q}))}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}-\vec{q})} \right| \cdot |V_{\vec{q}}|^2 = -\chi(\vec{q}) \cdot |V_{\vec{q}}|^2$$

L'énergie électronique est toujours abaissée par le potentiel perturbateur, mais la sensibilité est mesurée par $\chi(\vec{q})$, qui peut devenir très grand si il existe des états électroniques voisins en énergie dont les nombres d'occupation sont fortement différents. Ces états sont nécessairement au voisinage de la surface de Fermi et on dit qu'il y a "nesting" de la surface de Fermi pour le vecteur $\vec{q}$ si ces états sont en nombre important, i.e. les plans tangents à la surface de Fermi sont parallèles. Dans le cas d'un gaz d'électrons unidimensionnel, la surface de Fermi est

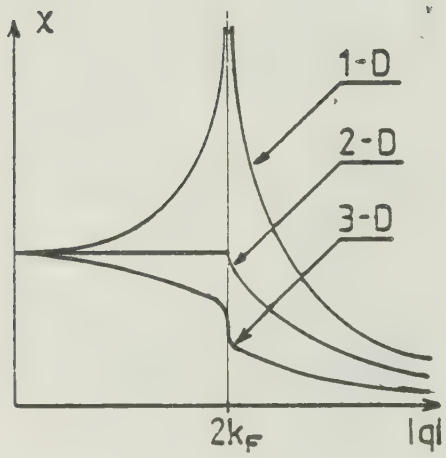


Figure 4

Susceptibilité du gaz d'éléctrons
dans les cas uni,bi et tridimensionnel

formée de deux plans à $k_z = \pm k_F$. Il y a donc nesting parfait (tous les électrons, au voisinage de la surface, participent à l'augmentation de $\chi(\vec{q})$) pour tous les vecteurs $\vec{q}$ tel que $q_z = 2k_F$: l'absence de condition sur q_x et q_y rend compte de l'indépendance des chaînes dans le système physique. Ce qui est important est que ce même vecteur réalise le nesting pour un grand nombre d'états électroniques, d'où une divergence très marquée de $\chi(\vec{q})$ à $2k_F$ montrée sur la figure 4, contrairement aux cas bi et tridimensionnel. Mais le calcul perturbatif n'est plus valable pour $q \simeq 2k_F$ car le déplacement en énergie est beaucoup trop important: Rice et Strässler[3] ont montré que $\chi_{q=2k_F} \sim \frac{1}{2} N(E_F) \text{Log} \frac{E_F}{kT}$, donnant ainsi la divergence de χ avec la température ($N(E_F)$ et la densité d'états au niveau de Fermi pour le système non perturbé). On peut montrer que, pour un potentiel de périodicité correspondante à $2\ k_F$, cet abaissement de l'énergie électronique s'accompagne de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi. En effet, le calcul perturbatif ci-dessus est incorrect lorsque le potentiel couple des états $|\ k>$ et $|\ k \pm q>$ dont l'écart en énergie est inférieur ou de l'ordre de $|\ V_q|$, c'est à dire pour des états dont k est voisin de $\pm$ q/2. La diagonalisation de l'Hamiltonien dans le sous espace formé par $|\ k>$ et $|\ k-q>$ (pour $k \simeq + q/2$) donne les nouvelles énergies:

$$E_k = \frac{1}{2}\left[\varepsilon_k + \varepsilon_{k-q} \pm \left[(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q})^2 + 4|V_q|^2 \right]^{1/2} \right]$$

Une approximation linéaire de ε_k autour de $\varepsilon_{q/2}$ permet de simplifier:

$$E_k = \varepsilon_{q/2} + \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{q/2}}{|\varepsilon_k - \varepsilon_{q/2}|}\left[(\varepsilon_k - \varepsilon_{q/2})^2 + |V_q|^2 \right]^{1/2}$$

Il s'ouvre donc un gap en $k = \pm q/2$ d'amplitude $2\ |V_q|$. Si $q \neq 2k_F$, l'ouverture de ce gap ne s'accompagne pas d'une modification de l'énergie électronique <u>totale</u>. Par contre si $q = 2k_F$, l'énergie électronique totale diminue, s'accompagnant de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi. Cette grande sensibilité aux potentiels de périodicité correspondante à $2k_F$ est caractéristique du gaz d'électrons unidimensionnel et permet d'expliquer, entre autres, une transition bien connue dans ces systèmes: la transition de Peierls.

Transition de Peierls

En traitant le gaz d'électrons par la méthode des liaisons fortes, la modulation de l'intégrale de transfert par le déplacement des ions conduit à un hamiltonien d'interaction électron-phonon $H_{e\text{-}ph}$:

$$H_{e\text{-}ph} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q,k} g(k,q) \left[a_q^+ + a_{-q}\right] c_k^+ c_{k+q}$$

N est le nombre de sites de la chaîne
les opérateurs a_q sont associés aux phonons
les opérateurs c_k sont associés aux électrons
$g(k,q)$ peut être calculé par des équivalents classiques
α rend compte de la variation de $t_{//}$: $t_{//} \alpha e^{-\alpha r}$

Il apparait donc un gap au niveau de Fermi 2Δ avec:

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{N}} \left| g(k_F, 2k_F) \right| \left\langle a^+_{2k_F} + a_{-2k_F} \right\rangle$$

Pour un cristal stable des moyennes telles que $\langle a_q^+ \rangle$ sont nulles. Mais en suivant Rice[4] on peut montrer, par un traitement classique, que les électrons peuvent écranter l'interaction ion-ion et qu'un mode mou apparait dans le spectre des phonons (anomalie de Kohn). En effet, l'équivalent classique de $H_{e\text{-}ph}$ est:

$$\mathcal{H}_{e\text{-}ph} = \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_q g(q)\, \theta_q\, \rho_{-q}$$

$\theta(q)$: coordonnée normale du mouvement des ions
ρ_q : transformée de Fourier de la densité électronique.

L'équation du mouvement de $\theta(q)$ est alors modifiée par ce couplage:

$$\ddot{\theta}(q) + \omega_o^2(q)\, \theta(q) = - \frac{4 g(q)\, \omega_o(q)}{\sqrt{N}} \rho_q$$

L'hamiltonien classique (phonons) permet d'obtenir:

$$\rho_q = - \sqrt{N}\, g(q)\, \theta(q)\, \chi(q,T)$$

Les nouvelles fréquences de phonon deviennent:

$$\omega^2(q) = \omega_o{}^2(q) \left[1 - \frac{4g^2(q)}{\hbar\, \omega_o(q)} \chi(q,T) \right]$$

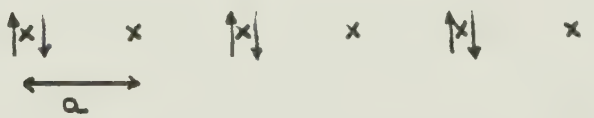
L'expression de $\chi(2k_F,T)$ montre que $\omega^2(q)$ s'annule pour une température T_c. Pour $T<T_c$, la solution du problème montre que $\theta(2k_F,T)$ et ρ_{2k_F} sont centrés autour de valeurs non nulles. Il apparait une distortion périodique du réseau (PLD) et une onde de densité de charge (CDW) à une périodicité $2\pi/2k_F$. Les moyennes $<a^+_{2k_F}>$ ne sont alors plus nulles et un gap s'ouvre au niveau de Fermi.

La distortion statique du réseau, bien qu'énergétiquement défavorable, se met en place car le gain d'énergie électronique correspondant l'emporte pour une certaine température.

Historiquement, l'état d'onde de densité de charge fut le premier à caractériser l'état isolant apparaissant à basse température dans les conducteurs organiques. Deux états peuvent aussi jouer ce rôle: l'état d'onde de densité de spin et l'état Spin-Peierls.

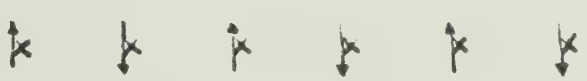
Onde de densité de spin (SDW)

Pour des chaînes conductrices ayant un électron par site (ensemble de deux molécules dimérisées) il est possible de donner une image dans l'espace réel de l'onde de densité de charge:



CDW

Une onde de densité de spin, correspondant à une distribution uniforme de charge mais à une modulation du spin électronique, conduit à la même périodicité et peut donc s'accompagner de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi:



SDW

Les flèches indiquent la moyenne du spin électronique sur chaque site

Dans l'approximation du champ moyen, les états électroniques de même spin sont couplés entre eux par l'aimantation moyenne si leur vecteur d'onde diffère de 2 k_F. L'Hamiltonien peut alors s'écrire [5] :

$$H_{SDW} = - (\tilde{U}/2\mu_B) \sum_{k,\sigma} (\sigma\mu \; c^{+}_{k,\sigma} \; c_{k+2k_F,\sigma} + h.c.)$$

$\tilde{U}$ est la répulsion coulombienne moyenne

$\sigma = \pm 1$ représente les deux orientations de spin

μ est le paramètre d'ordre, i.e. l'amplitude de l'aimantation:

$$\mu = \mu_B \sum_{k,\sigma} \sigma < c^{+}_{k,\sigma} \; c_{k+2k_F,\sigma} >$$

Une analyse de cet hamiltonien, analogue à la théorie BCS, introduit de nouveaux états qui sont un mélange entre les états électroniques de spin up (down) de vecteur d'onde k et les états de trou de spin down(up) de vecteur d'onde $k + 2k_F$. On obtient alors le gap 2Δ dans les niveaux à une particule et la température de transition T_{SDW}:

$$\Delta(T = 0) = 1{,}76 \; k \; T_{SDW} = (\mu_o/\mu_B) \; \tilde{U} = \varepsilon_F \; e^{-1/\rho(\varepsilon_F)\tilde{U}}$$

$\rho(\varepsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

Notons dès à présent que, dans l'état antiferromagnétique, l'existence d'un axe de facile aimantation peut être décrite dans une bonne approximation par des énergies d'interaction avec le réseau anisotrope. Mais, les interactions magnétiques dépendent directement de l'amplitude de l'onde de densité de spin et, pour décrire les spins électroniques dans la phase SDW, il est commode d'introduire de vraies constantes J, D et E et l'amplitude de l'onde de densité de spin mesurée par $x = \mu/\mu_B$. L'Hamiltonien décrivant les spins électroniques dans l'état SDW est alors:

i indexe les sites

$$H = x^2 J \sum_i \vec{S}_i . \vec{S}_{i+1} - x^2 D \sum_i S^2_{iz} + x^2 E \sum_i (S^2_{ix} - S^2_{iy})$$

Les modes propres d'oscillation des spins sont alors de fréquence:

$$\omega_{\pm} = x[2J(D \pm E)]^{1/2}$$

et sont donc directement proportionnels au paramètre d'ordre.

Etat de Spin-Peierls (SP)

Pour décrire l'onde de densité de spin, nous avons considéré le réseau comme fixe. Mais l'interaction des spins électroniques avec ceux des ions crée un couplage spin-phonon qui ne peut pas être ignoré si il domine le couplage interchaîne spin-spin. Dans le modèle choisi par J.W.Bray et al[6], on considére un ensemble de chaînes de Heisenberg unidimensionnelles couplées aux phonons qui ont un caractére tridimensionnel:

$$H = \sum_i J(i,i+1)(\vec{S}_i.\vec{S}_{i+1}) + \sum_{q,\alpha} \omega_o(\vec{q},\alpha)\, b^+_{q,\alpha} b_{q,\alpha}$$

i indexe les sites et J est l'intégrale d'échange qui dépend de la distance entre sites voisins; le spin électronique est donné dans un modèle d'Heisenberg.

- Pour traiter le couplage avec les phonons, on développe J (i, i+1)en fonction du vecteur déplacement des anions, qui sera ensuite écrit en fonction des coordonnées normales:

$$J(i,i+1) = J + \sum_i [\vec{u}(i) - \vec{u}(i+1)]\vec{\nabla}_i\, J(i,\, i+1)+....$$

- L'Hamiltonien est ensuite modifié par une transformation de Wigner-Jordan qui permet d'écrire l'Hamiltonien en termes d'opérateurs de pseudo-fermions:

$$\psi_i = (-2)^{i-1} S^z_1 S^z_2 ... S^-_i \text{ et } \psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{iki}\, \psi_i$$

L'écriture en champ moyen de l'hamiltonien donne:

$$H = \sum_k E_k \psi^+_k \psi_k + \Sigma g(\alpha,\vec{q},k)\psi^+_k \psi_{k-q}(b_{\alpha,\vec{q}} + b^+_{\alpha,-\vec{q}}) + \Sigma\omega_o(\vec{q},\alpha) b^+_{q,\alpha} b_{q,\alpha}$$

$$E_k \equiv pJ \cos(ka)$$

$$p = 1 - \frac{2}{N} \frac{\Sigma}{k} n_k \cos(ka); n_k = \frac{1}{1+e^{\beta E_k}}$$

$g(\alpha, \vec{q}, k)$ est la constante de couplage calculée comme il l'a été dit précédemment

De la même manière que pour la transition de Peierls, le couplage pseudo fermion-phonon conduit à une renormalisation des fréquences de phonon:

$$\omega^2 = \omega_o^2(\alpha, \vec{q}) + \frac{1}{N} \Sigma g(\alpha, \vec{q}, k) \frac{g(\alpha\vec{q}, k-q) n_k - g^{*}(\alpha\vec{q}k)\ n_{k-q}}{\omega - E_{k-q} + E_k}$$

$\omega(q = 2k_F)$ s'annule pour une certaine température T_c qui, dans l'approximation des couplages faibles ($T_c << J$) [consistent avec un développement linéaire de $J(i, i+1)$] a la forme BCS usuelle:

$$T_c = 0{,}83\ pJ \exp(-1/\gamma)$$

$$\gamma = \frac{4g^2 p}{\omega_o^2 \pi J} \qquad g \equiv g(\alpha\vec{q}, q = 2k_F)\ \omega_o \equiv \omega_o(\alpha\vec{q}, q = 2k_F)$$

le gap magnétique $\Delta(T)$ est aussi donné par une formule de type BCS, et vérifie

$$\Delta(0) = 1{,}76\ k\ T_c$$

Pour T au-dessous de T_c, le réseau est donc dimérisé et l'amplitude de la dimérisation (noté $\langle Q \rangle$) est directement lié au gap:

$$\Delta = 2gp \langle Q \rangle$$

Pour $T << J$ (couplage faible) p a une valeur constante (égale à 1.64) et l'amplitude de la dimérisation croit donc, lorsque la température décroit, comme le paramètre d'ordre d'une transition du second ordre.

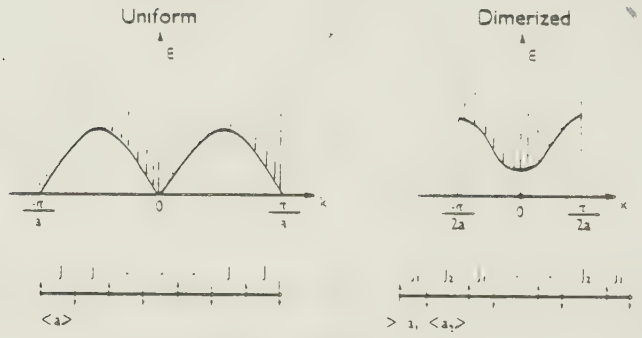


Figure 5

Influence de la dimérisation
sur les excitations élémentaires

L'image réelle décrite précédemment peut alors se transformer par une dimérisation des sites:

La figure 5 représente schématiquement l'influence de cette dimérisation sur les excitations élémentaires: E est la variation d'énergie correspondante à une excitation créant une différence de vecteur d'onde k.

La principale hypothèse de ce calcul est de considérer la chaîne unidimensionnelle comme antiferromagnétique avec une constante J indépendante de T et avec des électrons localisés (contrairement à l'onde de densité de spin). Ceci a une conséquence importante sur les mesures de relaxation nucléaire des noyaux du solide. En effet, au-dessus de T_c mais à assez basse température, l'existence de chaînes antiferromagnétiques ayant une aimantation moyenne constante doit conduire à un taux de relaxation constant pour les noyaux. Puis, au dessous de T_c, la dimérisation crée un appariement des sites s'accompagnant de l'ouverture d'un gap dans les excitations des ondes de spin qui conduit à une décroissanc du taux de relaxation.

Le couplage tridimensionnel

Cependant, il existe un théorème montrant qu'une transition de phase à température finie est impossible dans un système unidimensionnel où il n'existe que des forces à courte distance. Selon Emery [7], supposons le système ordonné: le paramètre d'ordre est le même en tous les M sites du système. Le changement du paramètre d'ordre en tous les sites à la droite d'un point P induit un changement de l'énergie libre $\delta F = \sigma - T\text{Log } M$; σ est la variation d'énergie interne due au changement de paramètre d'ordre au point P qui reste fini pour des forces à courte distance alors que la variation d'entropie due au choix du point P est très grande. Les fluctuations thermiques suppriment donc tout ordre à longue distance. Il est donc favorable de couper le système en plusieurs morceaux et l'on peut comprendre, intuitivement, que le nombre de segments nécessaire pour minimiser l'énergie libre F, ira en décroissant lorsque la tempéra-

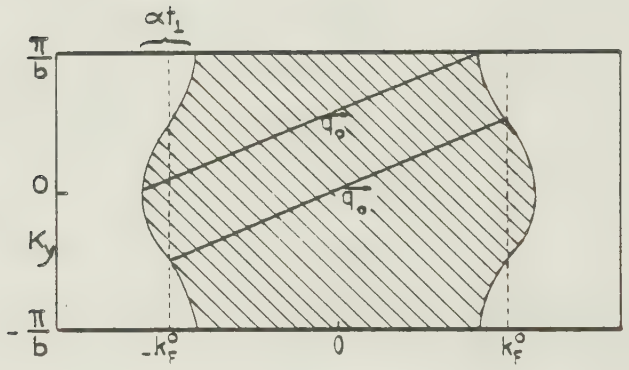


Figure 6

Surface de Fermi tenant compte du couplage cinétique transverse

ture décroit. Il apparait l'idée de fluctuations, purement unidimensionnelles. Un ordre partiel apparait sur une certaine longueur de cohérence $\xi(T)$. Scalapino et al[8] ont montré, par un calcul de type Landau-Ginzburg, que pour un paramètre d'ordre réel ou complexe, la température de transition dans le cas unidimensionnel est égale à zéro. Pour la transition de Peierls par exemple, c'est l'ensemble des phonons voisins de $2k_F$ qui donne un caractère fluctuatif aux ondes de densité de charge. Pour calculer l'effet de ces fluctuations, il faut alors utiliser les fonctions de corrélation qui divergent lorsque la température décroît comme $R_i(T) \sim T^{-\alpha_i}$.

Pour expliquer les transitions de phase effectivement observées dans ces systèmes, il est alors nécessaire de faire intervenir le couplage interchaîne. Celui-ci aura pour principale conséquence de stabiliser la configuration d'ordre à l'équilibre du système en éliminant les fluctuations. Si, par exemple, nous traitons le couplage interchaine cinétique par la méthode des liaisons fortes (intégrale de transfert $t_\perp$), l'énergie électronique peut s'écrire:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(k_z) - 2t_\perp(\cos(k_x b)+\cos(k_y b))$$

$\varepsilon(k_z)$ est l'énergie pour le système 1D.

L'effet de ce couplage est de déformer la surface de Fermi, initialement plane. Si $t_\perp$ est suffisamment petit, l'écriture de $\varepsilon(\vec{k}) = E_F$ ne fait intervenir que des vecteurs d'onde $\vec{k}$ pour lesquels k_z est voisin de k_F^o. Un développement linéaire de $\varepsilon(k_z)$ autour de k_F^o permet alors de calculer la surface de Fermi (fig. 6) qui est sinusoïdale. Le "nesting" est parfait pour $\vec{q}_o = (\frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{b}, 2k_F^o)$. Horovitz et al[9] ont montré que les termes du second ordre en k introduisent une déviation de l'ordre de $(t_\perp/t_{//})^2$ par rapport au nesting parfait. $\chi(\vec{q}_o,T)$ cesse donc de diverger pour une température $T \sim t_\perp^2/t_{//}$: si $T_c < t_\perp^2/t_{//}$ il n'y a plus de transition vers l'état isolant.

Pour bien décrire ces systèmes, il est donc nécessaire d'avancer en deux étapes. Tout d'abord, il faut pouvoir déterminer les fonctions de réponse des différentes instabilités du gaz d'électrons unidimensionnel. Ensuite suivant le type de couplage intrachaîne en présence, le couplage interchaîne détermine la transition de phase et la nature de l'ordre qui sera stabilisé lorsque plusieurs fluctuations sont en compétition. Ce couplage peut avoir des formes variées: outre le transfert direct d'électrons d'une chaîne à l'autre, il peut, par exemple, se faire via le réseau (les phonons ont une nature tridimensionnelle) ou par une interaction directe entre les formes fluctuatives (interaction Coulombienne, interaction d'échange...).

Remarque: L'importance du couplage interchaîne à basse température ne veut pas dire que le gaz d'électrons devient bidimensionnel. A haute température, $\hbar/t_\perp \gg t_\perp$ et le passage d'un électron d'une chaîne à l'autre est de type diffusif car on peut négliger la structure de la surface de Fermi. Par contre, à basse température, le mouvement transverse des électrons devient cohérent; cependant, la surface de Fermi reste unidimensionnelle, en particulier elle reste ouverte.

II.2. Modèle g_1-g_2

Ce modèle tente de décrire les instabilités du gaz d'électrons unidimensionnel en faisant intervenir différentes interactions électron-électron qui peuvent être effectives. De nombreuses simplifications apparaissent si l'on considère que les seuls électrons jouant un rôle sont ceux se trouvant au voisinage du niveau de Fermi. En suivant Solyom[10], on peut écrire l'hamiltonien $H = H_o + H_{int}$.

- pour les électrons libres, supposés pour le moment strictement 1D, la relation de dispersion $\varepsilon(k)$ est linéarisée autour de $\pm k_F$ dans l'approximation de Luttinger[11] et on différentie les branches à $+k_F$ et $-k_F$ (opérateurs a et b). Cette linéarisation n'a pas de graves conséquences lorsque $k \to \pm\infty$ puisque seuls les états d'énergie voisine du niveau de Fermi vont intervenir.

$$H_o = \sum_{k,s} V_F \left[(k-k_F)\, a^+_{k,s}\, a_{k,s} + (-k-k_F)\, b^+_{k,s}\, b_{k,s} \right]$$

V_F est la vitesse de Fermi.

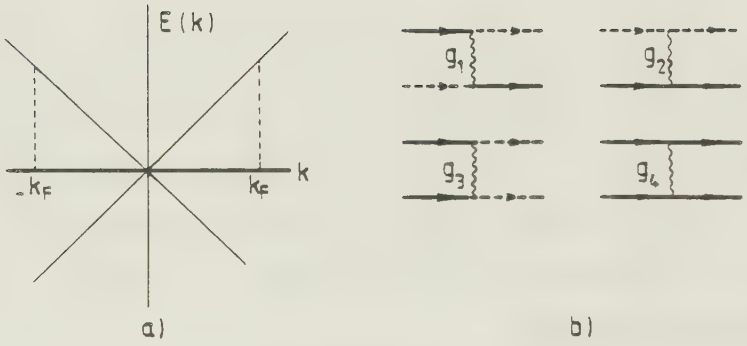


Figure 7

a) Approximation de Luttinger

b) Les quatres processus de diffusion
g_1 :diffusion vers l'arrière
g_2 :diffusion vers l'avant
g_3 :diffusion "umklapp"

les traits continus et pointillés distinguent les deux branches éléctroniques (au voisinage de $+k_F$ et $-k_F$)

- Pour H_{int}, on utilise quatre processus de diffusion fondamentaux à deux électrons qui sont schématiquement représentés sur la figure 7. Le choix se fait pour des processus créant des paires électron-trou avec un transfert de O ou $2k_F$, car c'est pour ces nombres d'onde que l'énergie de formation de paire est nulle.

$$H_{int} = \frac{1}{L} \sum_{\substack{k_1,k_2,q \\ s,s'}} \Big\{ g_1 (a^+_{k_1,s}\, b^+_{k_2,s'}\, a_{k_2+2k_F+q,s'}\, b_{k_1-2k_F-q,s}) + g_2 (a^+_{k_1,s}\, b^+_{k_2,s'}\, b_{k_2+q,s'}\, a_{k_1-q,s})$$

$$+\frac{g_3}{2}(a^+_{k_1,s}\, a^+_{k_2,s'}\, b_{k_2-2k_F+q,s'}\, b_{k_1-2k_F-q,s} + b^+_{k_1,s}\, b^+_{k_2,s'}\, a_{k_2+2k_F+q,s'}\, a_{k_1+2k_F-q,s})$$

$$+\frac{g_4}{2}(a^+_{k_1,s}\, a^+_{k_2,s'}\, a_{k_2+q,s'}\, a_{k_1-q,s} + b^+_{k_1,s}\, b^+_{k_2,s'}\, b_{k_2+q,s'}\, b_{k_1-q,s}) \Big\}$$

Le processus de diffusion Umklapp (décrit par g_3) n'est appréciable que lorsque $4k_F$ est un vecteur du réseau réciproque, c'est à dire pour une bande à moitié remplie. Nous négligerons donc ce processus dans cette première partie. Horovitz[12] a montré que le paramètre g_4 n'avait pas une influence quantitative. Les propriétés importantes peuvent donc se déduire en prenant $g_3=g_4=0$, ce qui sera fait ici. L'écriture de H_{int} avec seulement deux constantes est une très grosse approximation mais peut rendre qualitativement compte des résultats expérimentaux. Notons qu'il est possible (Emery (7)) de relier ces paramètres à des constantes d'interaction microscopique, comme par exemple celles du modèle de Hubbard avec interactions intra et inter sites.

Pour pouvoir déterminer l'état le plus ordonné à basse température, nous pouvons écrire H_{int} en fonction des opérateurs rendant compte des différentes instabilités qui ont un sens physique et peuvent être observés expérimentalement. On en dénombre actuellement 8(Réf.Générale, Gutfreund)

Onde de densité de charge: $O_{CDW}(q) = \sum_{k,s} b^{+}_{-k_F+k-q,s}\, a_{k_F+k,s}$

Onde de densité de spin selon $\alpha = X,Y,Z$: $O_{SDW_\alpha}(q) = \sum_{k,s,s'} b^{+}_{-k_F+k-q,s}\, \sigma_\alpha^{ss'}\, a_{k_F+k,s'}$

Supraconductivité singlet : $O_{SS}(q) = \sum_{k,s} s\, b_{-k_F-k,-s}\, a_{k_F+k+q,s}$

Supraconductivité triplet selon $\alpha = X,Y,Z$: $O_{TS_\alpha}(q) = \sum_{k,s,s'} s\, b_{-k_F-k,-s}\, \sigma_\alpha^{ss'}\, a_{k_F+k+q,s'}$

Pour $g_3 = g_4 = 0$, on peut écrire H_{int} en fonction des opérateurs précédents, comme combinaison linéaire des produits $O_i^{+}\, O_i$ (Bourbonnais et Schulz). L'hamiltonien ainsi écrit est traité en théorie du champ moyen, c'est à dire que l'on néglige les fluctuations du paramètre d'ordre:

$$O_i^{+}(q)\, O_i(q) = O_i^{+}(q)\, \langle O_i(q)\rangle + O_i(q) \langle O_i^{+}(q)\rangle - |\langle O_i(q)\rangle|^2$$

Si l'on suppose, par exemple que l'instabilité SS est prédominante, on obtient:

$$H_{intSS} = \frac{g_1+g_2}{2L} \sum_k \{(b^{+}_{-k+q,\downarrow}\, a^{+}_{k,\uparrow} + a^{+}_{-k+q,\downarrow} b^{+}_{k,\uparrow})\langle O_{SS}(q)\rangle +$$

$$(a_{k\uparrow} b_{-k+q,\downarrow} + b_{k\uparrow} a_{-k+q,\downarrow})\langle O^{+}_{SS}(q)\rangle\}$$

$$- \frac{g_1 + g_2}{2L} |\langle O_{SS}(q)\rangle|^2$$

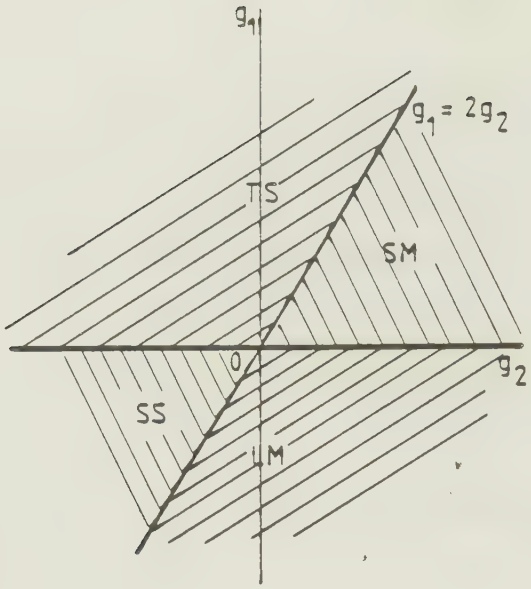


Figure 8

Instabilités calculées par la théorie du champ moyen

SM: Modulation de spin
LM: Modulation du réseau
SS: Supraconductivité singlet
TS: Supraconductivité triplet

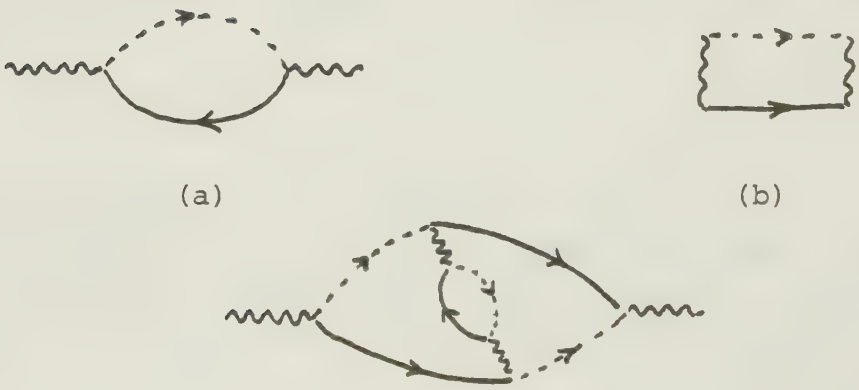


Figure 9

(a):diagramme Zero Son
création d'un électron à $-k_F$ et d'un trou à $+k_F$

(b):diagramme de Cooper
création de deux électrons à $+k_F$ et $-k_F$

(c):exemple de diagramme dans l'approximation Parquet

Cet hamiltonien peut être diagonalisé par une transformation de Bogolioubov:

- Si $(g_1+g_2)<0$ un gap s'ouvre au niveau de Fermi

$$|\Delta_{SS}| = 2\ E_F \exp(-1/\lambda_{SS}) \text{ avec } \lambda_{SS} = -\frac{g_1+g_2}{2\pi\ V_F}$$

à une température de transition $T_c = \frac{2\gamma}{\pi} E_F \exp(-1/\lambda_{SS})$

- Si $(g_1+g_2)> 0$ il n'y a pas de gap

Le même traitement peut être fait pour les autres instabilités avec:

$$\lambda_{CDW} = -\frac{2g_1-g_2}{2\pi V_F} \qquad \lambda_{SDW_\alpha} = \frac{g_2}{2\pi V_F} \qquad \lambda_{TS_\alpha} = \frac{g_1-g_2}{2\pi V_F}$$

L'instabilité prédominante est celle dont la température de transition est la plus haute. Il est ainsi possible de prédire, (en champ moyen) dans le diagramme g_1-g_2 (fig.8) quelle instabilité va présenter le système unidimensionnel. Les ondes de charge et les ondes de spin sont ici à la périodicité $2\pi/2k_F$.

Ce traitement en champ moyen est bien sûr incorrect puisque nous savons qu'aucune transition de phase ne doit apparaître dans un système à une dimension. Les méthodes perturbatives usuelles (RPA, approximation en échelle, etc...) s'avèrent insuffisantes parce que, dans la majorité des cas, elles ne peuvent éliminer les divergences à température finie. Même pour l'approximation Parquet (fig.9), où on a un mélange des contributions des canaux "zéro son" et Cooper, la divergence à température finie existe toujours. Selon Solyom [10] et Emery [7] la technique du groupe de renormalisation permet de ramener les résultats perturbatifs valables à haute température au problème "basse température" moyennant une modification des constantes de couplage. Les calculs [10,7] montrent que les fonctions de corrélation:

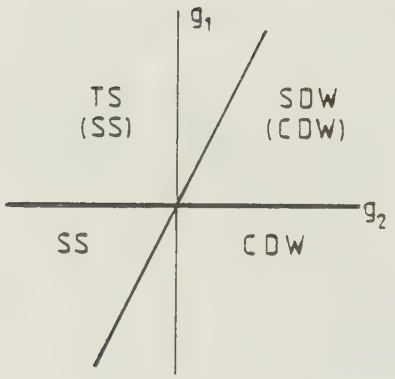


Figure 10

Divergence des fonctions
de corrélation

$$R_i(q,\omega) = -i \int dt\, e^{i\omega t} \langle T[O_i(q,t) O_i^+(q,0)] \rangle$$

↑ opérateur chronologique

divergent dans les mêmes régions du diagramme g_1-g_2 données par la théorie du champ moyen (fig.10). Les transitions de phase sont remplacées par la divergence des longueurs de cohérence. Cependant, dans la majeure partie du plan g_1-g_2, en contraste avec la théorie de champ moyen, il apparaît la coexistence de deux types de fluctuation, phénomène nouveau de nature quantique dû à l'unidimensionnalité. Il est intéressant de noter que, la supraconduction peut apparaître malgré un couplage non renormalisé répulsif.

Pour traiter le couplage direct inter-chaîne, il est possible de poser un Hamiltonien (ref.générale) avec des constantes pour les diffusions "backward" et "forward", g_{1x} g_{1y} g_{2x} g_{2y}. Plus naïvement, nous pouvons dire que la nature et l'importance du couplage tridimensionnel vont permettre de condenser l'une ou l'autre des instabilités fluctuatives existant sur chaque chaîne.

II.3. Approche de Landau-Ginzburg

La méthode la plus descriptive des instabilités du gaz d'électrons quasi 1D se fonde sur la méthode de Landau-Ginzburg. Pour décrire les fluctutions thermiques classiques dont nous avons vu l'importance, le paramètre d'ordre sera choisi dépendant de la coordonnée d'espace: $\Delta(z)$, lequel peut être complexe selon l'instabilité concernée. L'expression usuelle de l'énergie libre pour une chaîne et pour une configuration du paramétre d'ordre est la fonctionnelle de type Landau Ginzburg:

$$F\{\Delta(z)\} = \int dz \left\{ a|\Delta(z)|^2 + b|\Delta(z)|^4 + c\left|\frac{\partial \Delta}{\partial z}\right|^2 \right\}$$

Les coefficients a,b,c peuvent être obtenus par une étude microscopique. Lee et al[13] l'ont fait pour étudier les ondes de densité de charge: ils ont découplé en champ moyen l'hamiltonien du couplage électron-phonon définissant un paramètre d'ordre proportionnel à la valeur moyenne de l'opérateur déplacement du réseau. D'une façon générale, la solution extrêmale de F permet de montrer que près de T_o^{CM} l'exposant critique du paramètre d'ordre est 1/2 à partir duquel il est possible de prédire que la longueur de cohérence $\xi(T)$ diverge en $(T-T_o^{CM})^{-1/2}$.

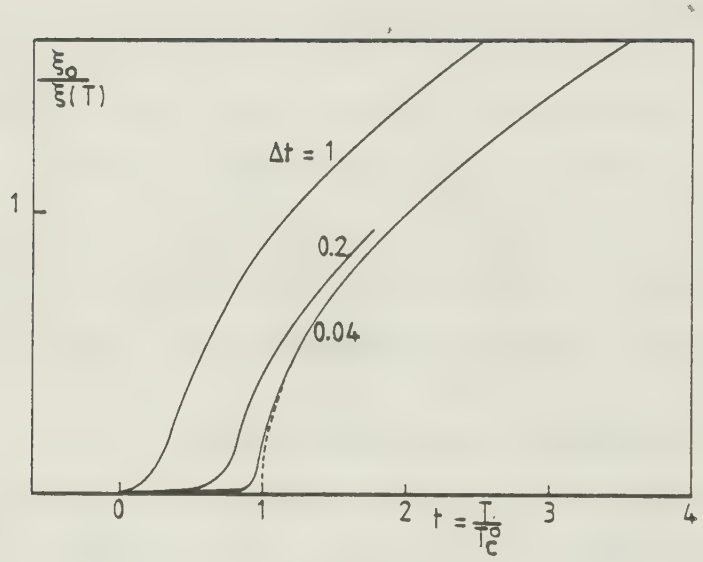


Figure 11

Evolution de la longueur de cohérence
dans la théorie de Landau-Ginzburg

L'approximation de champ moyen est bien sûr insuffisante. Scalapino et al[8] ont fait une investigation plus approfondie en faisant intervenir les contributions de toutes les configurations du paramètre d'ordre pour calculer la fonction de partition:

$$Z = \int \delta\Delta \exp(-\beta F\,[\Delta])$$

On tient alors compte des fluctuations thermiques du paramétre d'ordre.

La température de transition est alors ramenée à zéro, mais on peut obtenir un critère intéressant dû à Ginzburg[14] permettant d'utiliser les résultats précédents. Si t est la température réduite ($t=T/T_o^{CM}$), on définit, à l'aide de a,b,c, le domaine Δt autour de la température de transition T_o^{CM} dans lequel les fluctuations sont importantes et une théorie de champ moyen est incorrecte. Pour Δt petit devant 1, la longueur de cohérence diverge très rapidement en dessous de T_o^{CM}. La transition de phase à T_o^{CM} est dans ce cas remplacée par une divergence marquée de fluctuations du paramètre d'ordre, une croissance brusque de la longueur de cohérence comme le montre la figure 11. Pour toutes les instabilités envisageables, on obtient $\Delta t \sim 1.6$ qui est une caractéristique de la faible dimensionnalité. Il ne se passera donc rien dans la région de T_o^{CM}: la longueur de cohérence va croître de façon monotone lorsque la température décroît comme le montre la figure 11 (pour $\Delta t = 1$).

L'introduction du couplage interchaîne va permettre de restaurer un comportement plus singulier de la longueur de cohérence: Δt peut être réduit, à 3D, et l'on s'attend à une divergence plus marquée de la longueur de cohérence pour une certaine température. Par exemple, pour traiter les fluctuations supraconductrices Schulz[15] a modifié l'écriture de l'énergie libre (chaque chaîne est paramétrée par m,n)

$$F\{\Delta_{m,n}(z)\} = \sum_{m,n} \int dz \left\{a|\Delta_{m,n}(z)|^2 + b|\Delta_{m,n}(z)|^4 + c\left|\frac{\partial \Delta_{m,n}}{\partial z}\right|^2 \right.$$

$$\left. - 2\lambda_x \mathrm{Re}(\Delta^*_{m,n}\,\Delta_{m+1,n}) - 2\lambda_y\,\mathrm{Re}(\Delta^*_{m,n}\,\Delta_{m,n+1})\right\}$$

Les constantes λ rendent compte de la force du couplage inter-chaîne. Si celui-ci est simplement un mouvement d'électrons d'une chaîne à l'autre, on obtient:

$$\lambda = \frac{2c\ t_\perp^2}{V_F^2}$$

On définit alors (Schulz, Scalapino, Barisic) trois domaines de température, dans lesquels les propriétés physiques sont bien distinctes. Tout d'abord, il apparait une température T_1, assimilée à T_o^{CM}, définissant un domaine de température dans lequel les fluctuations unidimensionnelles, sans aucune corrélation transverse, deviennent importantes. L'avènement de ces fluctuations est plus ou moins rapide suivant la valeur de Δt qui est une grandeur caractéristique. Pour une certaine température T^*, dite température de cross-over, la longueur de cohérence transverse

$$\xi_\perp (T) = \sqrt{\frac{\lambda}{c}}\ \xi_{//} (T)$$

qui était négligeable à T_1, devient égal à la distance inter-chaîne. Pour $T<T^*$ le régime fluctuatif est tridimensionnel: les fluctuations sur chaque chaîne sont corrélées à courte distance dans une direction transverse sans qu'aucun ordre à longue distance ne soit établi. L'apparition de la phase condensée, ordonnée dans toutes les directions, se fait à la température T_c, température de transition de phase.

Schulz a utilisé cette théorie pour calculer, dans les deux régimes fluctuatifs de part et d'autre de T^*, la contribution à la conductivité électrique des fluctuations supraconductrices:

$$\rho_{//}^{3D} = 5.10^{-4} \left(\frac{T}{T_F} \cdot \frac{\theta}{T_F}\right)^{1/2} \frac{B}{T} \left(\text{Log}\ \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$$

$$\rho_{//}^{1D} = 10^{-3} \left(\frac{T}{T_F} \cdot \frac{\theta}{T_F}\right)^{1/2} \left(\text{Log}\ \frac{T}{T_o^{CM}}\right)^{3/2}$$

Ces formules ne sont pas quantitatives mais connaissent une confrontation expérimentale [15,16]. Les développements de ce

type peuvent être utilisés pour calculer et décrire d'autres phénomènes comme par exemple:

- les effets d'impureté sur la chaîne [17]
- les effets de commensurabilité des ondes de charge avec le réseau [18].
- L'augmentation du couplage interchaîne par dopage (cross-linking) [15].

Il est important de noter que ce traitement a surtout été utilisé pour les instabilités singlets (SS et CDW). Pour les instabilités triplet (TS et SDW), la généralisation est assez aisée, moyennant une redéfinition des paramètres d'ordre.

Remarque: Il faut retenir de cette partie théorique deux choses qui rendent très particulière la physique à une dimension. D'une part, le gaz d'électrons unidimensionnel est très sensible aux potentiels de périodicité correspondante à $2k_F$. D'autre part, la théorie de champ moyen est insuffisante pour rendre compte de la relation entre interaction et température de transition, et les fluctuations sont importantes dans un large domaine de température.

A-III Cas particulier des conducteurs organiques monochaînes à stoechiométrie 2:1

Les conducteurs monochaînes sont formés à partir d'un seul type de molécule organique. La neutralité électrique est assurée par un contre ion inorganique X^-. La forte électronégativité de l'anion permet de supposer que le remplissage de la bande de conduction est ainsi fixé, indépendamment des conditions de température et de pression. Pour des raisons qui apparaitront ultérieurement, deux familles de ce genre vont retenir notre attention.

III.1. La famille $(TMTSF)_2X$

La molécule (TMTSF) [tétraméthyltetraselenafulvalène] (fig 2) est la base de cette famille qui a suscité un grand intérêt depuis que la supraconductivité fut découverte dans $(TMTSF)_2PF_6$ sous pression [19]. Les monocristaux de $(TMTSF)_2X$ sont obtenus par oxydation électrochimique [20]

$$2n\ (TMTSF) + n\ X^- \xrightarrow{-n\bar{e}} [(TMTSF)_2X]_n$$

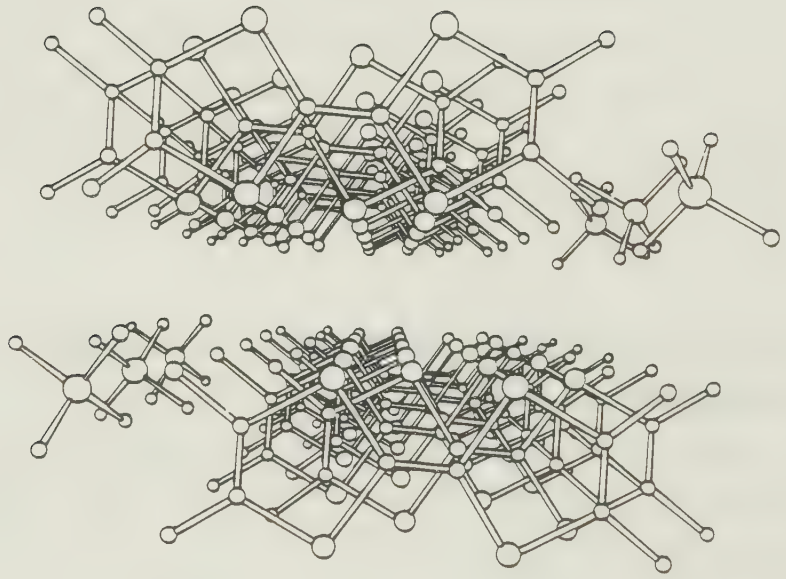


Figure 12

Empilement des molécules organiques
formant la chaîne conductrice

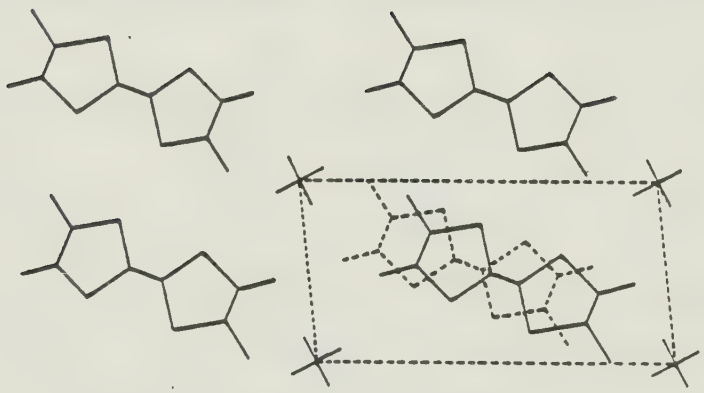


Figure 13

Disposition des molécules dans le plan perpendiculaire aux chaînes

Anion	PF_6	ClO_4	ReO_4
a	7.297	7,266	7.284
b	7.711	7.678	7.751
c	13.522	13.275	13.483
α	83.39	84.58	83.23
β	86.27	86.73	86.56
γ	71.01	70.43	70.08
V $Å^3$	714.3	694.4	710.5

Anion	SbF_6	TaF_6
a	7.299	7.280
b	7.728	7.716
c	13.901	13.918
α	82.77	82.88
β	85.23	85.37
γ	71.52	71.67
V $Å^3$	737.0	735.6

Tableau 1

Paramétres de la cellule unité de divers éléments de $(TMTSF)_2X$

(d'àprès K.Bechgaard)

Les molécules organiques, presque planaires, sont empilées en zig-zag le long d'un axe ($\vec{a}$) presque perpendiculaire aux molécules (déviation de 1 à 2 dégrés). Le recouvrement des orbitales moléculaires de type π (provenant des atomes de Selenium) est très important le long de cet axe, d'où la formation des chaînes de molécules organiques (fig.1[2]). Ces chaînes sont associées en feuillets dans la direction $\vec{b}$. La distance interchaine Se-Se dans le plan ainsi formé (fig.1[3]) est donc importante pour déterminer la grandeur du couplage interchaîne. ces feuillets sont séparées entre elles par des plans d'anions (direction $\vec{c}$). La maille ainsi formée est triclinique (groupe de symétrie $P\bar{1}$) et les anions occupent les centres d'inversion du réseau.

Une chaîne de N molécules organiques, considérée isolément, possède initialement 2N électrons dans la dernière bande électronique. Le transfert de charge vide cette bande de N/2 électrons, créant ainsi une bande de conduction aux trois quarts remplie. Plus précisément, la mesure des distances interatomiques montre une légère dimérisation des molécules organiques le long de la chaîne; ceci fait apparaître un gap au milieu de la bande de conduction qui devient à moitié remplie, assurant toujours les propriétés de transport. Nous verrons (partie D) l'importance de cette dimérisation dans la diffusion Umklapp qui peut expliquer les états condensés à $T=0$. Le caractère unidimensionnel du gaz d'électrons est confirmé par des mesures d'anisotropie de conductivité [$\sigma_{//}$ conductivité selon $\vec{a}$ σ_b selon $\vec{b}$, σ_c selon $\vec{c}$] qui donnent, par exemple, $(\sigma_{//}/\sigma_b)_{DC} \gtrsim 100$ et $(\sigma_{//}/\sigma_c)_{DC} \gtrsim 3000$ dans $(TMTSF)_2PF_6$ à pression et température ambiantes [19]. Par contre, les paramètres de maille ne font apparaître aucune anisotropie comme le montre le tableau 1.

Tous les éléments de cette famille sont conducteurs à pression ambiante et à haute température: $\sigma_{//}$ est de l'ordre de quelques centaines de $(\Omega cm)^{-1}$ et croit lorsque la température décroît. Les propriétés intrinsèques du gaz d'électrons peuvent être masqués par certains effets dûs au réseau. Nous avons vu, par exemple, que les anions occupent les centres d'inversion du réseau, ce qui, pour des anions non centrosymétriques, leur donnent au moins deux positions privilégiées. Les cartes de densité électroniques permettent de déterminer en général le nombre de ces positions. Pour les anions tétraédriques, elles sont en général au nombre de deux, certaine-

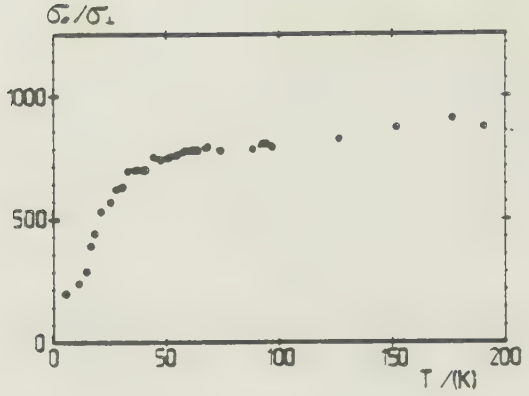


Figure 14

Anisotropie de conductivité dans $(TMTSF)_2PF_6$ à P=1bar (réf 16)

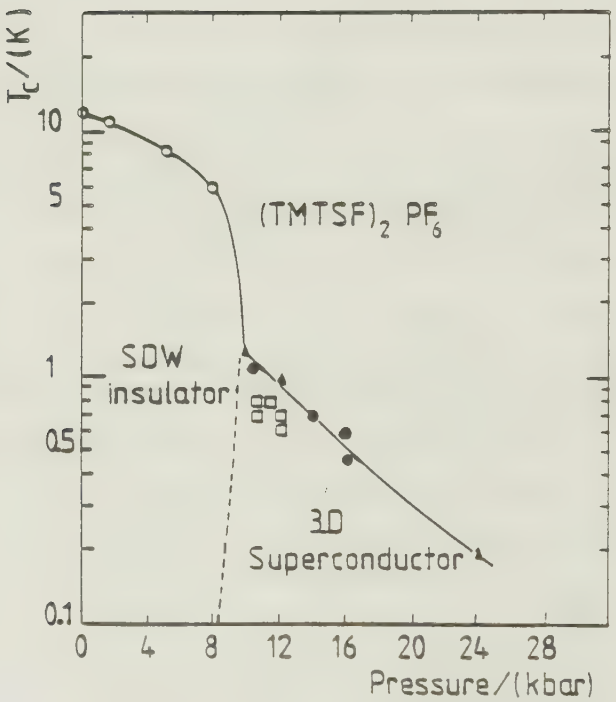


Figure 15

Diagramme de phase de $(TMTSF)_2PF_6$ (réf 16)

ment définies par l'encombrement stérique dû aux molécules organiques (J.P.Pouget). Il peut donc apparaître,au-dessous d'une certaine température, une mise en ordre des anions, comme l'ont observé Pouget et al sur $(TMTSF)_2ReO_4$ [21]. Cette mise en ordre peut se faire selon un vecteur d'onde qui réalise le nesting, provoquant ainsi une transition métal isolant à relativement haute température (180 K pour $(TMTSF)_2ReO_4$). Ces effets sont discutés de manière plus approfondie dans la partie E. Les composés à anions centrosymétriques ont des propriétés plus caractéristiques du gaz d'électrons quasi-unidimensionnel. Ils présentent une transition Métal-Isolant vers environ 15 K à pression ambiante. Cette transition a été caractérisée comme la stabilisation d'une onde de densité de spin [22] avec aucun effet visible sur le réseau.L'état SDW a été mis en évidence sans ambiguïté par des mesures de résonance antiferromagnétique(23).Mais d'autres méthodes ont permis d'observer ces effets,comme par résonance magnétique nucléaire(24) ou par mesure de susceptibilité statique sur monocristaux (25),montrant que l'axe de facile aimantation est b'' alors que l'axe dur est c''. Aucune des mesures de diffusion des rayons X n'a pu montrer une distortion du réseau à $2k_F$:les ondes de charge sont absentes de l'état isolant,dans la limite expérimentale.

Les effets de la pression sur les propriétés intrinsèques peuvent être bien décrites par l'exemple de $(TMTSF)_2PF_6$ [19] : la transition Métal-Isolant est repoussée vers les basses températures lorsque la pression augmente, pour enfin laisser place à un état supraconducteur au-dessus de 8Kbar et à 0,9K. Cet état a été observé par des mesures de résistivité et de susceptibilité alternative. Barisic et al [26] ont suggéré que la diffusion de Coulomb, plus forte contribution au "forward scattering"(g_2) pouvait être sensiblement réduite sous pression de façon à déplacer le point figuratif du plan g_1-g_2 dans une région (g_2 faible) où les fluctuations supraconductrices peuvent diverger. L'augmentation du couplage Josephson interchaîne avec la pression n'est pas en contradiction avec la stabilisation de l'état supraconducteur bien que la décroissance de T_c avec P(au-delà de P_c) reste inexpliquée. L'existence des fluctuations supraconductrices a été expérimentalement mise en évidence, les méthodes les plus probantes sont certainement la mesure par effet tunnel [27] et les mesures d'absorption d'infra-rouge [28] montrant l'apparition d'un pseudo-gap supraconducteur à

X	PF_6	ClO_4	BF_4	Br
r	3.88	3.78	3.74	
$r/2a_o$	0.97	0.94	0.93	
r'	3.99	3.99	3.88	3.73
$r'/2a'_o$	1.08	1.08	1.05	1.01

Tableau 2

Distances en Angström
r : plus courte distance Se-Se dans $(TMTSF)_2X$
r': plus courte distance S -S dans $(TMTTF)_2X$
a_o: rayon de Van der Waals du Sélénium
a'_o: rayon de Van der Waals du Soufre

[(d'après S.Flandrois et al Mol.Cryst.Liq.Cryst.79,663 1982

	a	b	c	α	β	γ
X=Br	7.03	7.36	12.62	90.09	93.12	109.07
$X=PF_6$	7.14	7.65	13.23	83.15	94.30	108.75

Tableau 3

Paramétres de maille de $(TMTTF)_2X$
(B.Liautard Thése Montpellier)

distances en Angström (a,b,c)
angles en degré (α,β,γ)

environ 10 K. Pour une température supérieure à T_c, les calculs de Schulz mentionnés précédemment ont pu être utilisés: la conduction totale est nettement influencée par la contribution des fluctuations supraconductrices[16] et l'anisotropie de conduction qui, selon les calculs, varie en $(T-T_1)/T_1$, chute brusquement au-dessus de T_3 (fig.14). Ces observations permettent de dire que les fluctuations prennent place à partir de 40 K. Le diagramme de phase, typique des éléments de la famille n'ayant pas d'effets extrinsèques, est donné sur la figure 15.

III.2. La famille $(TMTTF)_2X$

La molécule(TMTTF) [tétraméthyl tetrathiafulvalène] (fig.2) diffère de (TMTSF) par le remplacement des atomes de Se par des atomes de S. Ceci n'a pas de conséquences sur la structure: la description des composés $(TMTTF)_2X$ est identique à celle de $(TMTSF)_2X$ mais la dimérisation des molécules organiques est beaucoup plus importante. Elle est définie par la différence relative des distances intermoléculaires et passe par exemple de 0.08% dans $(TMTSF)_2PF_6$ à 0.6% dans $(TMTTF)_2Br$, qui est pourtant le moins dimérisé de la famille. La bande de conduction est alors effectivement à moitié remplie et le processus de diffusion "Umklapp" doit être envisagé, ce qui sera fait dans la partie D. Le tableau 2 donne une comparaison relative, pour les deux familles, du rapport entre la distance interchaîne dans le plan $(\vec{a},\vec{b})$ et le rayon de Van der Waals (de Se ou S). De ce point de vue, le couplage interchaîne est plus faible dans $(TMTTF)_2X$ et l'on s'attend, pour cette famille, à un caractère unidimensionnel plus marqué. Les paramètres de maille à pression et température ambiantes sont donnés pour différents composés sur le tableau 3.

Cette famille semble différente de $(TMTSF)_2X$ dans ses propriétés physiques.A pression ambiante,les mesures de diffusion des rayons X (47)montrent l'apparition d'une distortion périodique du réseau à basse température dans $(TMTTF)_2PF_6$.(Dans d'autres composés,X=ClO_4,SCN,la transition à basse température est masquée par la mise en ordre des anions).Deplus,àpression ambiante,la conductivité a changé[29] : $\sigma_{\perp}$ a chuté d'environ un facteur 10 et un maximum de conductivité est observé à haute température (autour

de 240 K). A cet égard $(TMTTF)_2Br$ semble tout à fait particulier puisque $\sigma_{//}$(P=1bar, T=300K) est d'environ 250 $(\Omega cm)^{-1}$ et que le maximum de conductivité est à 100 K[29]. De plus, pour $(TMTTF)_2Br$, ce maximum est largement contesté par les mesures sous pression (voir partie B) et par les mesures du pouvoir thermoélectrique[30] montrant un comportement métallique jusqu'à au moins 30 K. Ces mêmes mesures[31] montrent un comportement semi-conducteur pour $(TMTTF)_2PF_6$. D'après Coulom et al[29], ce maximum de conductivité pour les composés autres que $(TMTTF)_2Br$, est interprété comme une localisation des électrons sur chaque site. Néanmoins, il apparaît toujours, en l'absence d'effet de mise en ordre des anions, une transition de phase à basse température. Ainsi, notre intérêt s'est focalisé sur $(TMTTF)_2Br$, $(TMTTF)_2PF_6$. Les mesures de résistivité[32] donnent pour $(TMTTF)_2Br$ une transition de phase à 19 K par un maximum aigu de $(\delta \log \sigma_{//})/\delta(1/T)$. Pour $(TMTTF)_2PF_6$, une chute de la susceptibilité paramagnétique[29] à environ 15K marque l'apparition d'un nouvel état condensé à basse température. Cet effet sur la susceptibilité est beaucoup moins marqué sur $(TMTTF)_2Br$. Par contre, les mesures de résonance paramagnétique électronique[29] montrent une anomalie de la largeur de raie sur $(TMTTF)_2Br$ qui est inexistante sur $(TMTTF)_2PF_6$, ce qui suggère que les états "basse température" sont différents dans les deux composés.

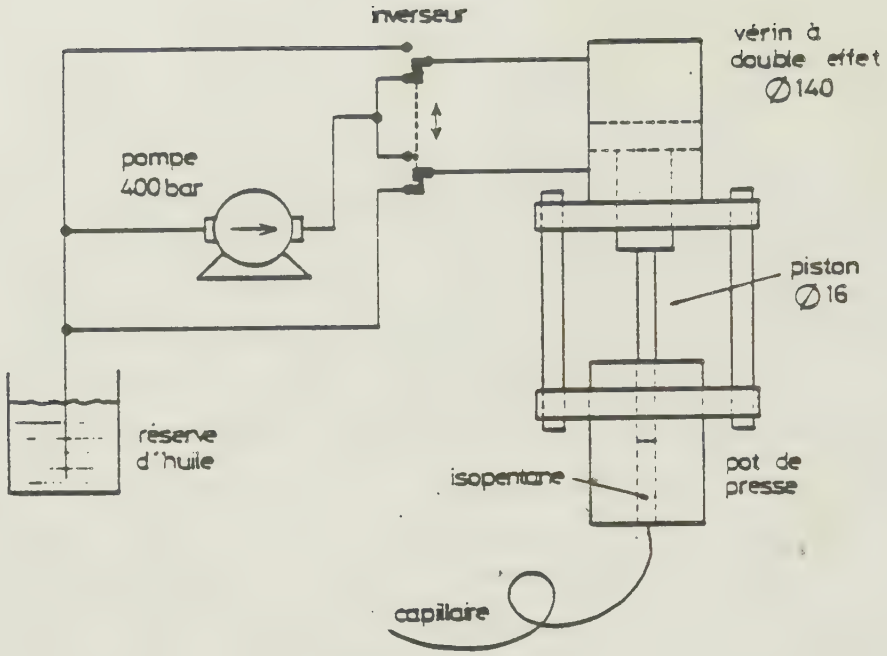


Figure 16
Appareillage de pression

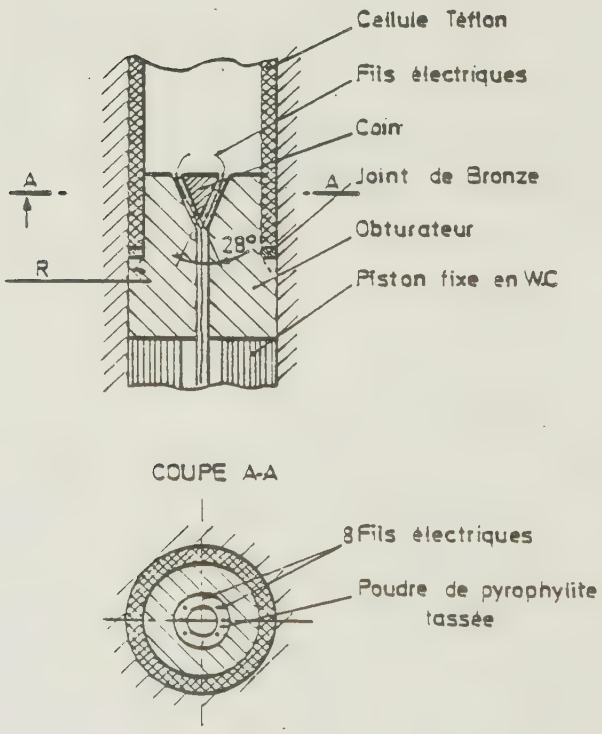


Figure 17
Obturateur

- B - PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRIQUE DE $(TMTTF)_2Br$ ET $(TMTTF)_2PF_6$

B-I Aspect Expérimental

I.1. Pression et cryogénie

L'établissement d'une haute pression hydrostatique nécessite un appareillage particulier dont le schéma de principe est donné sur la fig.16. La pression est créée par la pompe dans le pot de presse sur le fluide transmetteur qui est ici de l'isopentane. L'étanchéité du contact piston-isopentane est assurée par un joint de type Bridgman. Le capillaire (ø ext 3mm, ø int 0.25mm) propage la pression jusqu'à l'enceinte de pression: c'est un large cylindre métallique percé d'une chambre qui autorise un volume utile d'autant plus important que le diamètre du cylindre est grand. Le choix du métal et des dimensions est tel que le fonctionnement normal a lieu dans le domaine élastique. Les mesures sous pression sont alors possibles, pourvu que la chambre soit fermée en laissant le passage de fils électriques: ceci est réalisé par un obturateur (fig.17). La pression maximale obtenue correspond au seuil de rupture du capillaire: 13 kbar. Il est possible d'atteindre des pressions supérieures en plaçant au niveau de l'enceinte un piston multiplicateur: on obtient ainsi jusqu'à 35 kbar. Une grande précision n'est pas nécessaire pour la mesure de pression qui peut être faite par la variation de la résistance d'un fil de manganin à température constante. Par contre, la grande stabilité d'une telle résistance placée au niveau du pot de presse permet une régulation automatique de pression lors des variations de température.

L'enceinte est montée de façon à pouvoir entrer dans un cryostat à bain d'hélium. L'abaissement de la pression de vapeur du bain d'Hélium permet de faire descendre la température de l'enceinte jusqu'à 1.2 ou 1.5 K suivant la taille de la bombe de pression; la température est alors repérée par la pression de vapeur d'Hélium. Au-dessus de 4.2 K, on repère la température par un thermocouple Cuivre-Constantan à référence d'azote. Bien que peu sensible entre 4 et 10 K, ce thermocouple présente le double avantage d'être

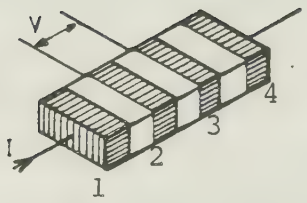


Figure 18

Disposition des contacts

mécaniquement résistant (pour passer dans l'obturateur) et de peu varier avec la pression. Il est possible, pour certaines mesures de longue durée (voir partie C), d'utiliser un thermocouple chromel-or-fer à référence d'Hélium.

I. 2. Mesure de résistivité

La mesure de résistance le long de l'axe des chaînes s'est faite sur monocristaux par une méthode en quatre points. Le courant injecté (10μA) est sinusoïdal de basse fréquence (80 Hz) de façon à augmenter la sensibilité par une détection synchrone de la tension(on peut vérifier aisément que l'approximation des régimes quasi-permanents est valide). Pour que la résistance mesurée soit proportionnelle à $\rho_{//}$, certaines précautions sont nécessaires. Tout d'abord, les contacts doivent être des anneaux entourant l'échantillon, fixant ainsi les lignes équipotentielles dans une configuration où la formule usuelle $R = \rho_{//}\ell/S$ est valable [33]. Ces contacts,réalisés à la laque d'argent le plus régulièrement possible, se sont avérés avoir une grande résistance (quelques kΩ), surtout avec $(TMTTF)_2Br$, certainement due à la formation d'un oxyde en surface. Une technique d'évaporation d'or sur des échantillons neufs a permis de réaliser des contacts bien réguliers ayant une résistance faible (quelques ohms). Ensuite la mesure du "Unested voltage" [courant injecté entre 1 et 2, tension mesurée entre 3 et 4] (fig.18)permet de vérifier que les chaînes organiques ne sont pas court-circuitées, soit par des impuretés, soit par une mauvaise croissance cristalline. On impose, en général, que cette tension n'excède pas 10% de la tension "Nested Voltage"[courant entre 1 et 4, tension entre 2 et 3] donnant la résistance.

La vitesse de formation des cristaux est plus grande dans la direction de meilleure conductivité. Les monocristaux sont donc des barreaux de section S dont l'axe coïncide avec celui des chaînes organiques. Il est donc facile de disposer les contacts, distants d'une longueur ℓ. Les fils de cuivre de l'obturateur sont prolongés par de fins fils d'or qui sont collés avec de la

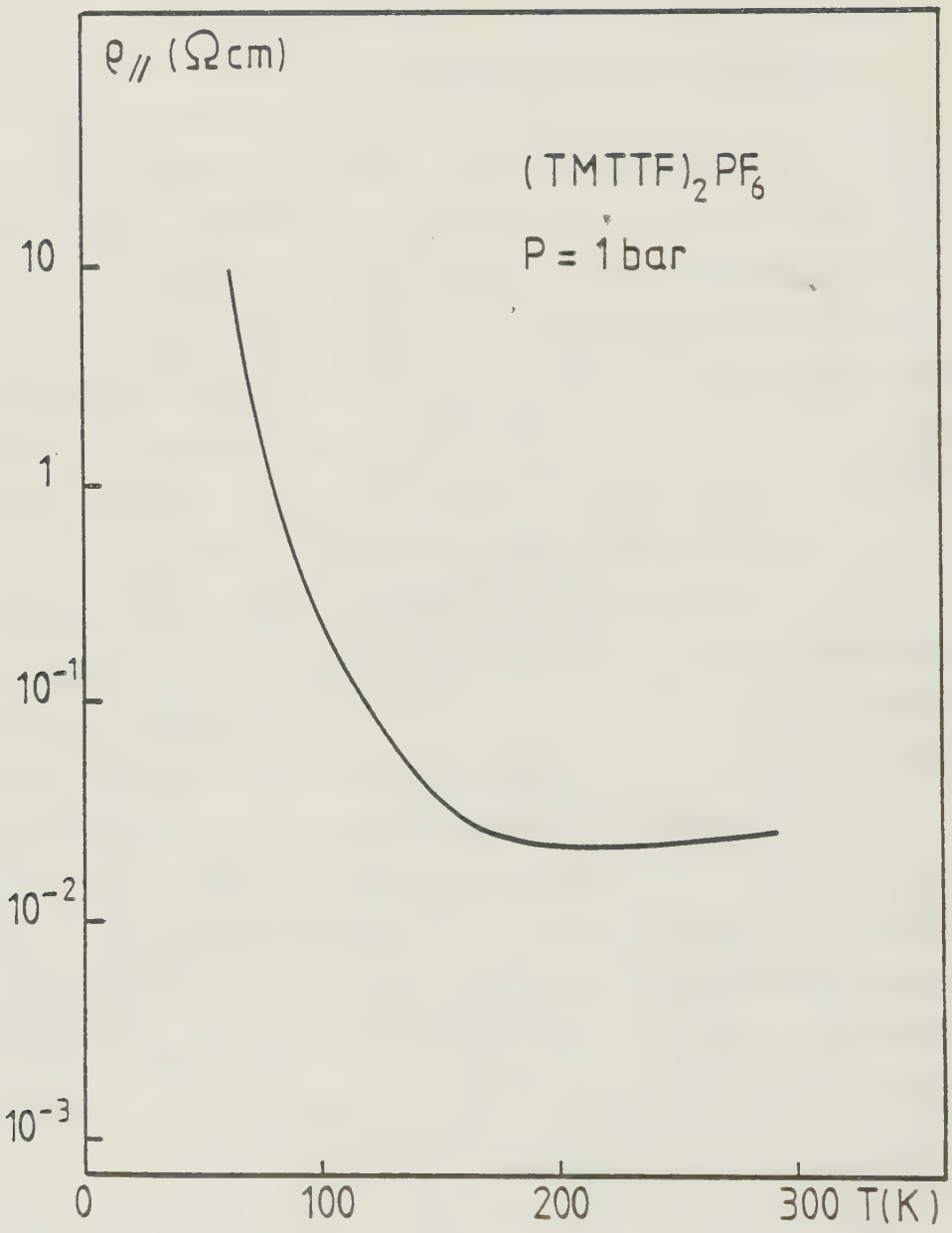


Figure 19

Résistivité de $(TMTTF)_2PF_6$ à P=1 bar
(d'après C.Coulon réf29)

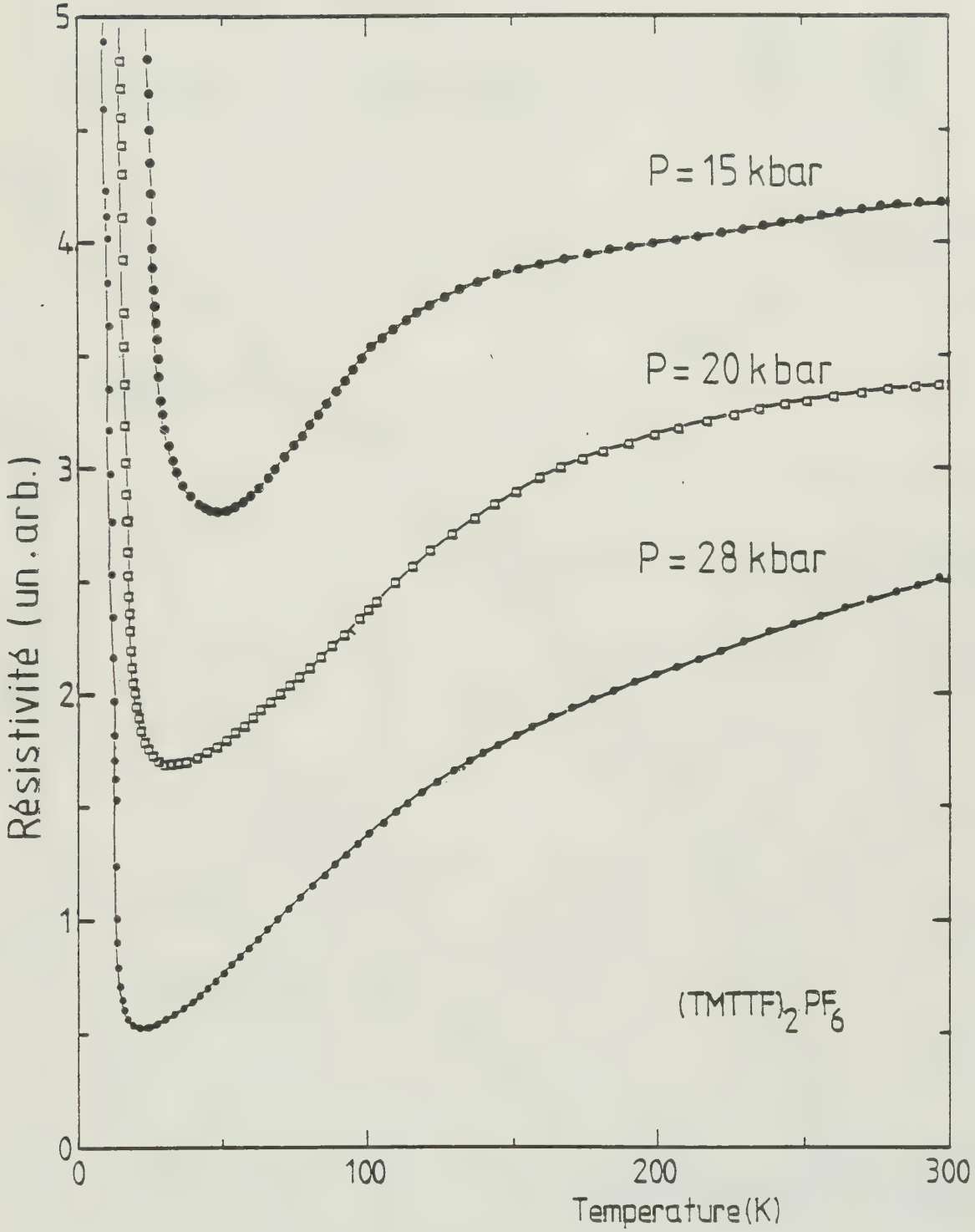


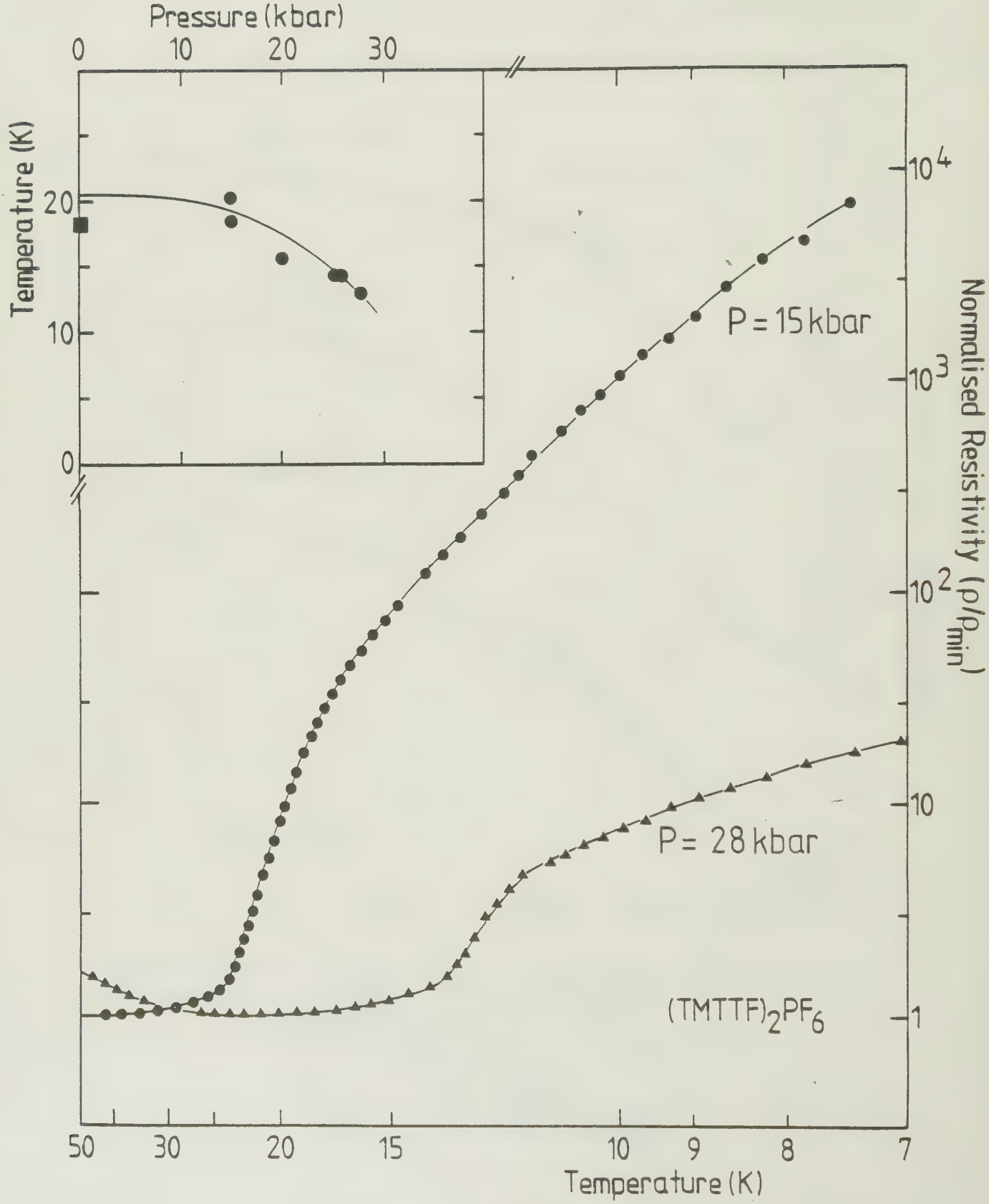
Figure 20

Résistivité de $(TMTTF)_2PF_6$

Figure 21

Détermination de T_{M-I} et du gap

Diagramme de phase



laque d'or sur les contacts préalablement évaporés. La résistivité se déduit de la mesure de résistance par $\rho_{\perp} = RS/\ell$. Toutefois, la détermination précise de S n'est pas toujours possible: soit parce que la section est trop faible, soit parce que la section observée ne correspond pas à celle effectivement traversée par le courant en raison de certaines brisures de chaînes. Ces cassures peuvent être créées lors de la montée en pression ou des cycles de température. C'est pourquoi l'on préfère souvent normaliser les mesures à $\rho_{\perp}$(T=300 K, P = 1bar), dont la détermination directe ne peut être faite qu'approximativement.

B-II Diagramme de phase de $(TMTTF)_2PF_6$

Les échantillons ont été synthétisés à Montpellier par Mr.J.M.Fabre. La conductivité à température et pression ambiantes est de l'ordre de 40 $(\Omega cm)^{-1}$; La figure 19 montre le comportement de $\rho(T)$ à pression ambiante d'après C.Coulon. Des mesures préalables[34] ont montré un comportement semi-conducteur, certainement dû à des cassures de l'échantillon, entre 300K et 100K pour des pressions variant de 2 à 10 Kbar. Mais l'état "basse température"n'a jamais été étudié dans ce domaine de pression. Dès la pression de 15 kbar, l'activation de la résistivité est remplacée par une décroissance marquée jusqu'à une température de transition ($\sim$20 K) où un état "basse température" isolant est condensé (fig.20). On remarque un changement de courbure vers 100 K, dans le sens d'une meilleure conduction. Cet effet est analogue à celui observé dans $(TMTSF)_2PF_6$ pour des pressions inférieures à la pression critique. Il est donc tentant d'interpréter cela comme la contribution à la conduction des fluctuations supraconductrices. Cet apport augmente avec la pression comme le montre la mesure de $\sigma_{max}/\sigma(T=300)$ qui sont successivement 1.2, puis 2.0 puis 4.7 pour les pressions 15,20 et 28 kbar.

Pour bien étudier la transition Métal-Isolant, nous pouvons tracer la courbe donnant log R en fonction de 1/T (fig.21). Le changement de comportement se fait dans un domaine de température assez large. On définit la température de transition par le point d'inflexion de cette courbe: ceci permet de dresser le début du

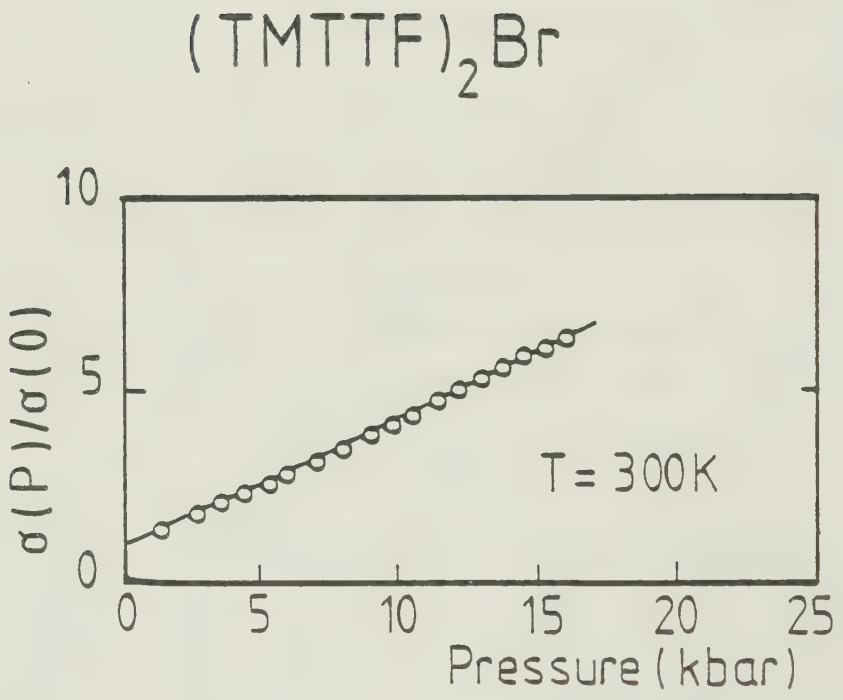


Figure 2 2

Variation de la conductivité avec la pression
à température ambiante

diagramme de phase. La température de transition décroit lorsque la pression croît, comme pour les éléments de $(TMTSF)_2X$. De plus il est possible de définir un gap Δ en dessous de la température de transition tel que $\rho_{//} = \rho_o \exp(\Delta/T)$. Ce gap diminue sensiblement avec la pression (56K à 15 kbar, 25K à 28 kbar), approximativement dans la même proportion que la température de transition. Il est donc raisonnable de penser que des pressions supérieures pourront encore réduire ce gap pour enfin stabiliser un état métallique ou peut-être supraconducteur. Une extrapolation du diagramme de phase, calquée sur ceux de $(TMTSF)_2X$, donne une pression critique de l'ordre de 35∿40 kbar. Cette extension qui parait ici un peu douteuse, sera largement appuyée par les résultats de $(TMTTF)_2Br$.

B-III Diagramme de phase de $(TMTTF)_2Br$

Les échantillons sont de deux sortes: synthétisés à Montpellier ou à Copenhague (indexés F ou B sur les figures). Les méthodes de préparation sont identiques mais les solvants utilisés sont différents. A température ambiante, l'effet de la pression est montré sur la fig.22. On observe une croissance linéaire de la conductivité de l'ordre de 33% par kilobar

$$\sigma(P) = \sigma(0)\ [1 + 0.33\ P] \text{ avec } \sigma(0) \sim 250(\Omega cm)^{-1}.$$

Le tracé de cette courbe n'est pas toujours possible car, comme dans le cas de $(TMTTF)_2PF_6$, l'élévation de la pression peut introduire des cassures dans l'échantillon qui font varier la section utile et rendent impossible toute mesure absolue. Néanmoins, l'augmentation de conductivité avec la pression est presque toujours observée dans les conducteurs organiques. A cette température, le système est purement unidimensionnel et, si l'on ne retient que l'aspect cinétique des électrons, il est clair que la pression crée une augmentation de l'intégrale de transfert par un meilleur recouvrement des orbitales moléculaires, ce qui conduit à un accroissement de la conduction. Néanmoins, cette

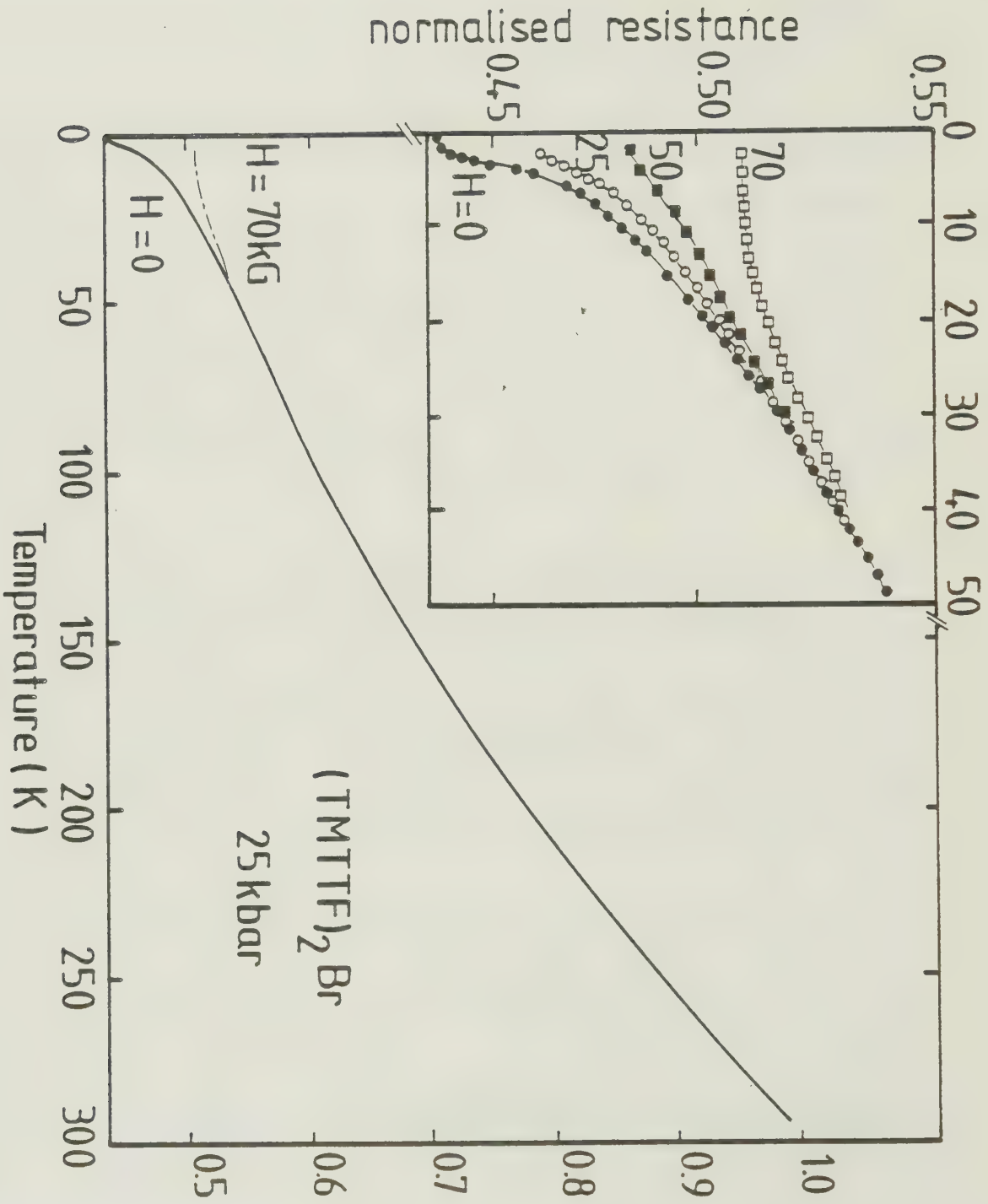


Figure 2 3

Premières mesures de résistivité de $(TMTTF)_2Br$ à P = 25 kbar.

modification de $t_{\perp}$ ne peut pas expliquer à elle seule la variation de conductivité avec la pression. En effet, des mesures optiques effectuées sur le conducteur organique TTF-TCNQ [35] montrent que la pulsation plasma n'est sensible à la pression que de 1 à 2 pourcent par kbar. Il faut donc admettre, dans le cadre de l'équation de Boltzmann, que le temps de collision électronique augmente sous pression.

Des premières mesures faites sur les échantillons de Montpellier ont montré la possibilité de l'existence d'un état supraconducteur à 25 kbar (fig.23). L'échantillon sur lequel l'effet à basse température est observé avait auparavant été utilisé à 22 kbar. A cette pression, le rapport $\rho(T = 300\ K)/\rho_{min}$ était supérieur à 100; nous savons (et cela sera confirmé ultérieurement) qu'à 25 kbar le rapport $\rho(300\ K)/\rho_{min}$ devait être encore plus grand alors qu'il n'est que de l'ordre de 2 (remarquer l'échelle d'ordonnée). Ce point confirme l'introduction de cassures sur les chaînes organiques, lors du changement de pression, qui a pu être observée par de brusques variations de la résistance. Il est donc tentant d'interpréter la variation de résistivité à basse température comme l'apparition de l'état supraconducteur modifiée par une résistance résiduelle importante. L'influence du champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe des chaînes, est en accord avec cette hypothèse et prouve, de toute façon, l'apparition à basse température d'un nouveau mode de conductivité sensible au champ magnétique. Des mesures complémentaires pour confirmer l'existence de cet état supraconducteur n'ont pas abouti. Toutefois, un état métallique a pu être stabilisé à 25 kbar; la conductivité maximale est très grande, de l'ordre de $10^6\ (\Omega cm)^{-1}$ à 1.4 K pour les échantillons de Copenhague. A cette pression, une différence notable a été observée entre les deux sortes d'échantillon (Fig.24): ceux de Copenhague présentent une saturation de la résistivité alors que, pour ceux de Montpellier, une décroissance linéaire est présente dans toute la région des basses températures, la valeur absolue de la résistivité restant toutefois supérieure à celle des échantillons de Copenhague. Ces derniers ont une grande pureté et une stoechiométrie parfaite 2:1 $\pm$ 0.005 (déterminée par microanalyse de C,H,N et Br) alors que rien n'est connu sur ceux de

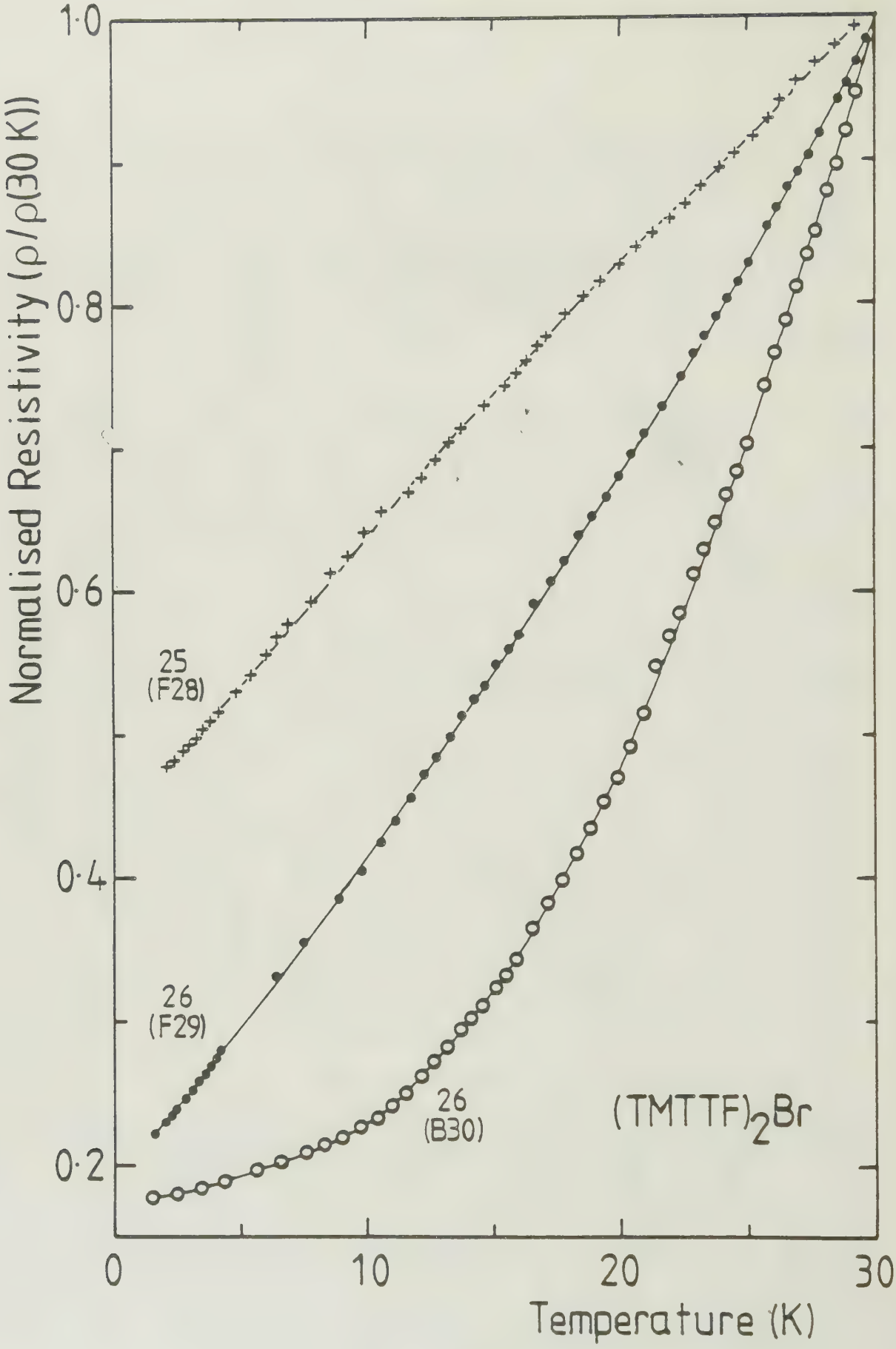


Figure 24

Différence de comportement, dans l'état métallique, entre les échantillons de Montpellier (F) et ceux de Coppenhague (B)

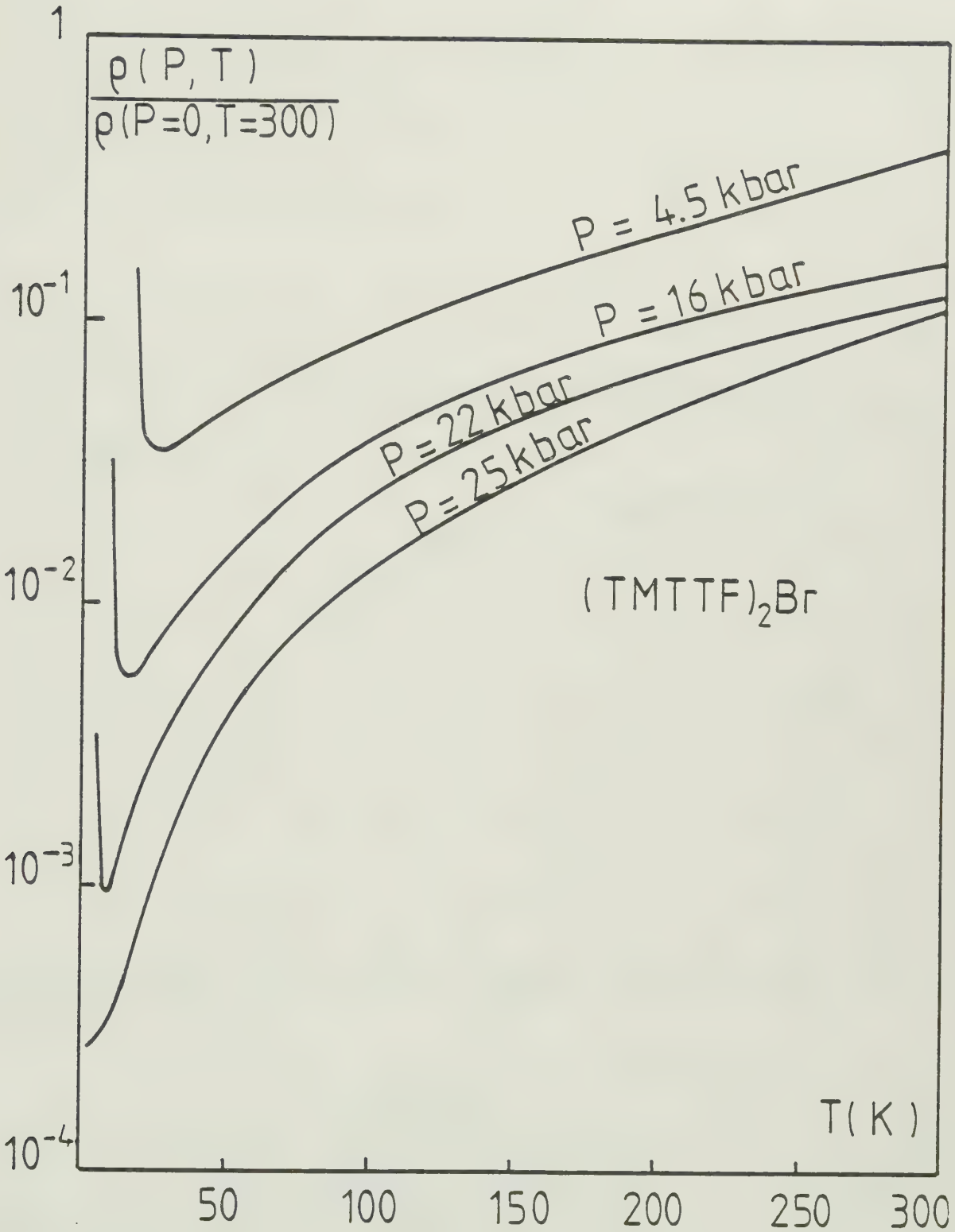


Figure 25

Résistivité de $(TMTTF)_2Br$ pour différentes pressions.

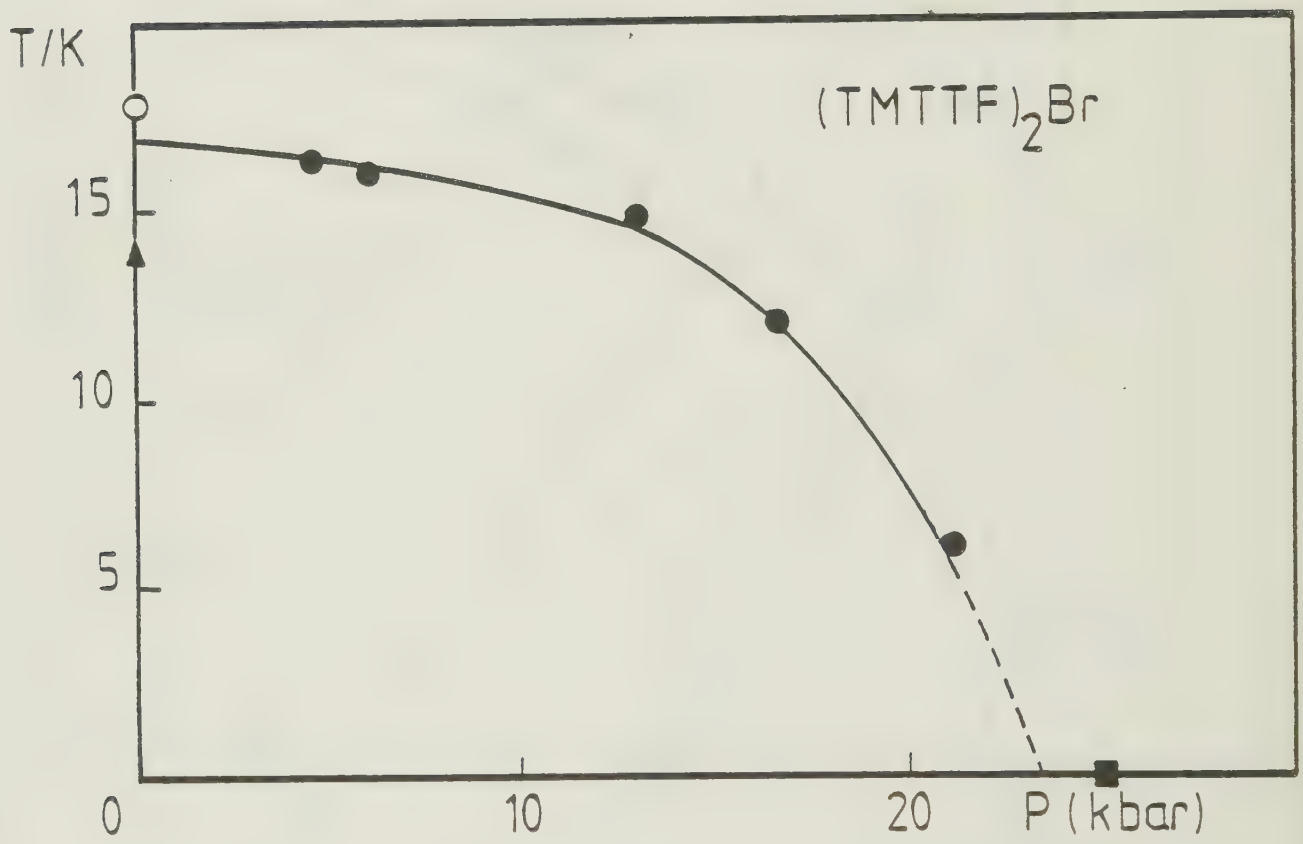


Figure 26

Diagramme de phase de $(TMTTF)_2Br$

O : Détermination de C.Coulon

▲ : Température de transition magnétique déterminée par RMN.

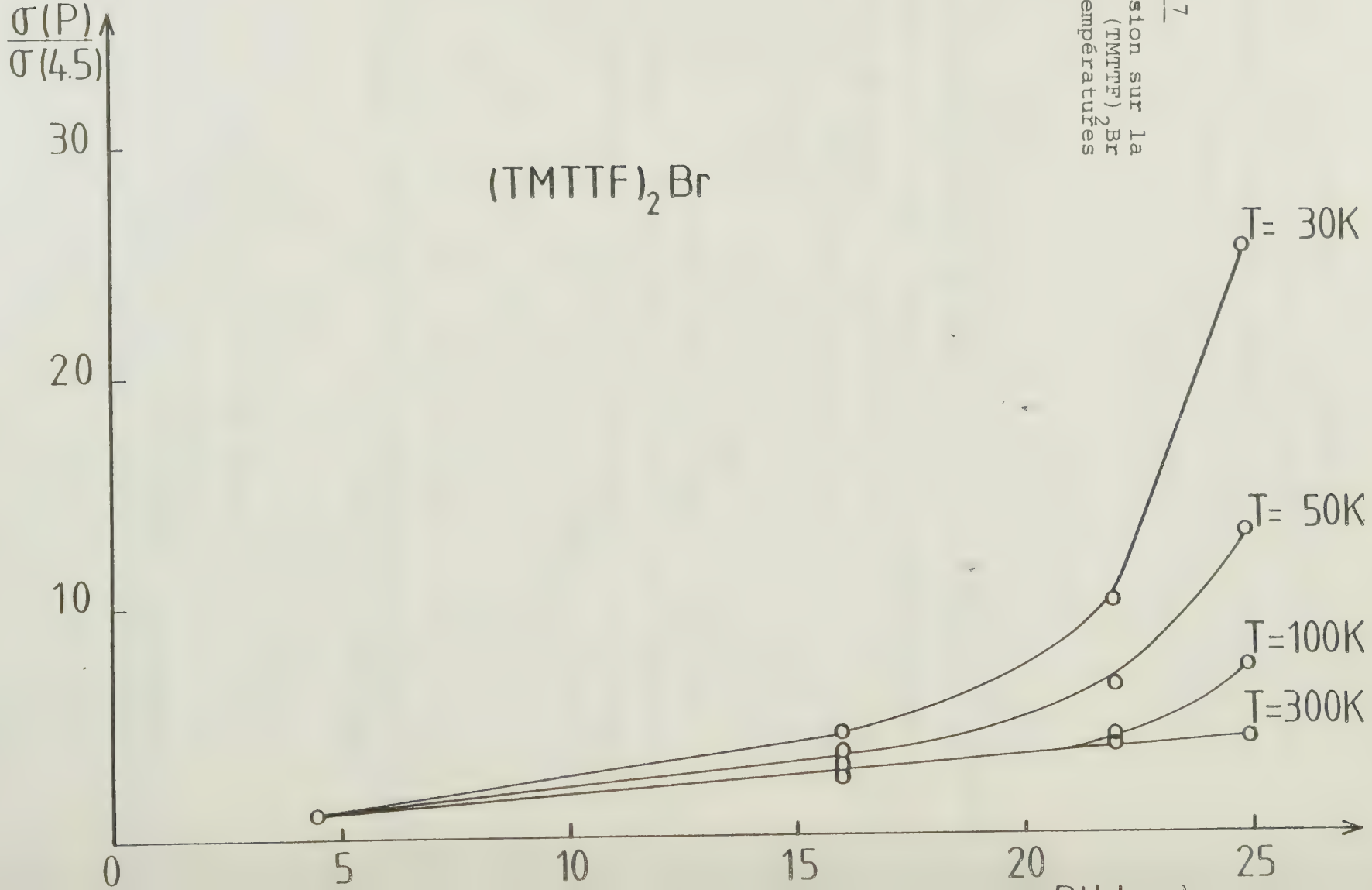
Montpellier. La différence de comportement peut peut-être s'expliquer par une différence de préparation chimique (solvant différent) qui conduirait à des structures légèrement différentes. Cette grande sensibilité appuie le fait que la résistance non nulle dans l'état "supraconducteur" pourrait bien être due à des imperfections cristallines ou de stoechiométrie.

L'étude des basses pressions, menée sur des échantillons de Copenhague, est reportée sur la fig.25. La détermination de la température de transition, effectuée comme pour $(TMTTF)_2PF_6$, permet de construire le diagramme de phase (fig.26); celui-ci a une forme semblable à ceux de $(TMTSF)_2X$ mais décalé vers une pression critique plus élevée. Notons que le domaine de transition est trop large et qu'il n'est pas possible de définir précisément un gap : ce dernier varie en température. Il est intéressant de déduire des courbes de la fig.25, les différentes montées en pression à des températures significatives (fig.27). Dans la région des hautes températures (T>200 K) la croissance de la conductivité avec la pression reste linéaire, le coefficient d'augmentation étant indépendant de la température. Au fur et à mesure que la température décroît, il apparaît un écart à cette loi de plus en plus marqué. Cet effet devient très important puisque, par exemple, à 30 K, la conductivité à 25 kbar est 6 fois supérieure à ce qu'elle serait si la montée en pression était linéaire. La particularité des systèmes unidimensionnels suggère que cette nouvelle contribution à la conductivité soit de type fluctuative; nous en discuterons la nature dans le chapitre IV.

Nous avons dit que la nature intrinsèque du minimum de résistivité obtenu à 100 K et à pression ambiante était fortement contesté par les mesures du pouvoir thermoélectrique. A ce sujet, certaines observations expérimentales sous pression sont intéressantes. Premièrement, pour deux échantillons placés sur le même obturateur (condition de pression identique) il est possible que l'un présente un minimum et l'autre pas, bien que la température de transition de phase soit la même pour les deux. Deuxièmement, la succession de mesures suivante est très significative. Pour des échantillons ayant subi de manière certaine des cassures (saut croissant de résistance) au gel de l'isopentane, il a été observé à 3 et 6 kbar des minima de résistivité respectivement à 90 K et 40 K. Une expérience complémentaire a montré que, pour un échantillon sans cassures, il n'y a

Figure 27

Effet de la pression sur la conductivité de $(TMTTF)_2Br$ à différentes températures



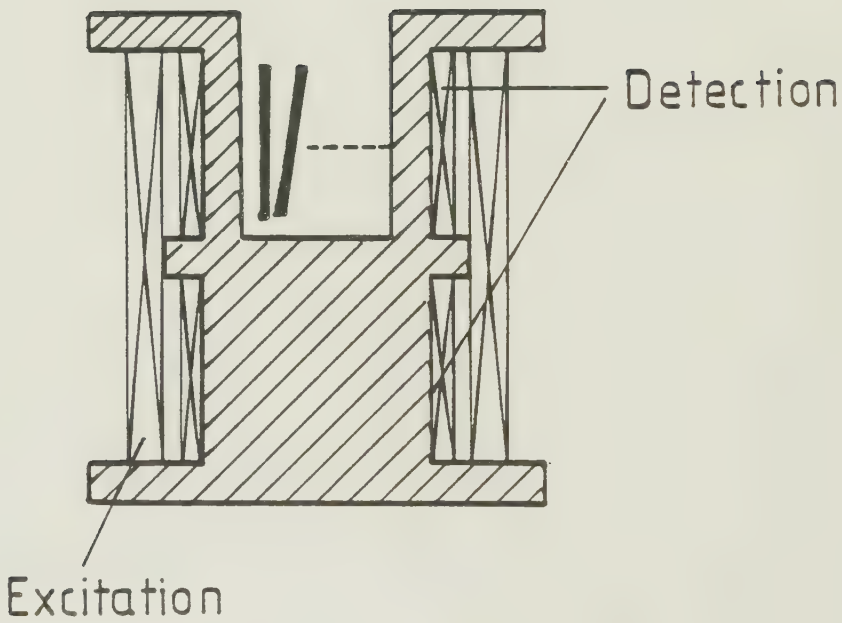


Figure 28

Mesure de susceptibilité alternative

Excitation:bobine 80tours Ø1/10 mm

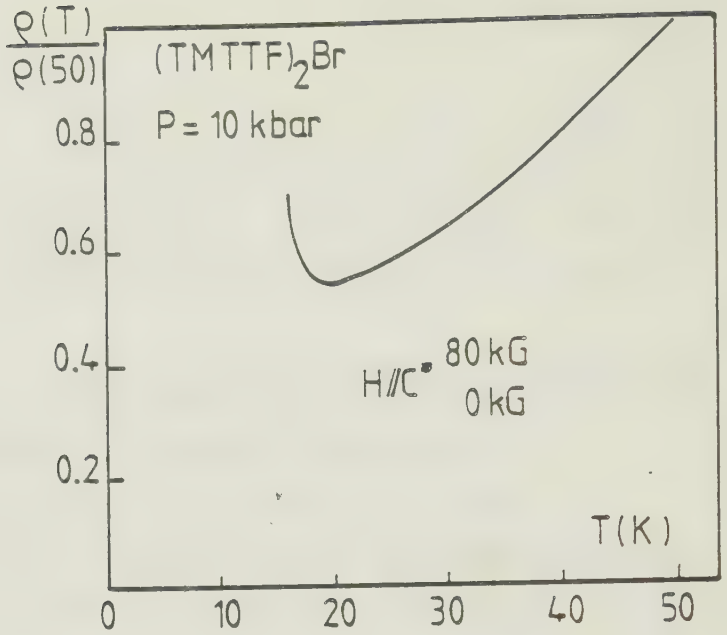
Détéction :bobine compensée
2x200 tours Ø5/100mm

pas de minimum à 4.5 kbar au-dessus de la température de transition. Pour toutes ces raisons, nous pensons que cet effet n'est pas intrinsèque et nous n'avons gardé que les mesures pour lesquelles la résistivité décroît jusqu'à la transition de phase.

B-IV La Supraconduction dans $(TMTTF)_2Br$

IV.1. Etat supraconducteur tridimensionnel

Les résultats précédents permettent de supposer que l'état supraconducteur ne peut pas être observé par résistivité en raison de l'existence de joints de grain ou de quelques cassures. Cette possibilité est d'ailleurs confirmée par les observations de Pouget[36] : sur un échantillon les mesures de diffusion des rayons X ont montré une mauvaise qualité des taches de Bragg à basse température. Pour ne pas être gêné par ces problèmes, une méthode expérimentale possible est la mesure de la susceptibilité alternative. Le montage utilisé est spécifié sur la fig.28 . La bobine extérieure crée une excitation magnétique oscillante $\vec{H}$ de basse fréquence (120 Hz) d'amplitude constante ($\sim$100 mOe) en première approximation. Le champ magnétique dans le volume occupé par l'échantillon s'exprime en fonction de la susceptibilité alternative χ: $\vec{B}=\mu_o\vec{H}(1+4\pi\chi)$. La bobine de détection est compensée; la tension mesurée à ses bornes est donc directement proportionnelle à la variation du flux supplémentaire dû aux échantillons: $\chi d\vec{H}/dT$. La partie du signal en quadrature avec l'excitation magnétique (ou, en fait, le courant traversant la bobine) donne donc la mesure de χ', la partie en phase donnant χ''. Lorsque l'échantillon est dans un état normal, métallique, les valeurs de conductivité obtenues précédemment montrent que la pénétration de $\vec{H}$ est presque parfaite: χ' est donc très faible dans ce cas. Si l'état supraconducteur se condense, le champ magnétique est exclu et χ' devient voisin de $-1/4\pi$. Une forte variation du signal de χ' est donc attendue à la transition. Pour vérifier la sensibilité de ce système, un morceau de niobium, représentant environ 5% du volume des échantillons de $(TMTTF)_2Br$ a été placé avec ces derniers. Nous



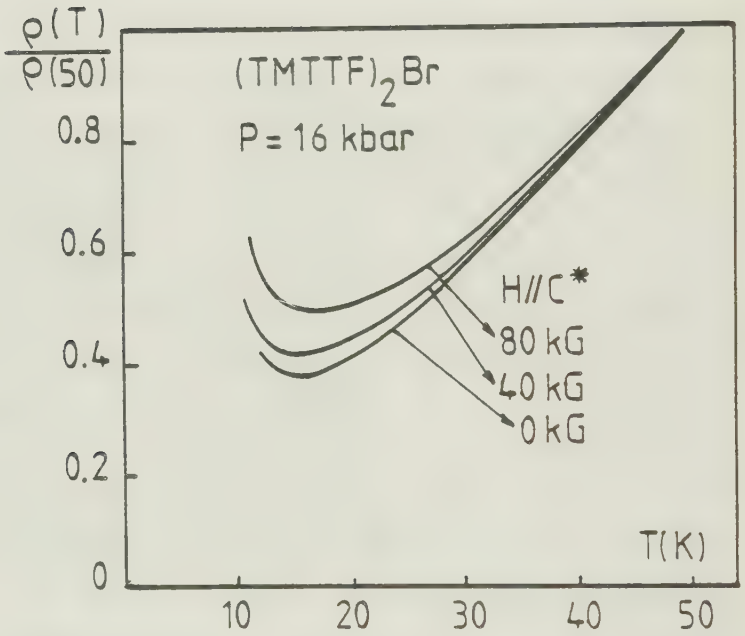
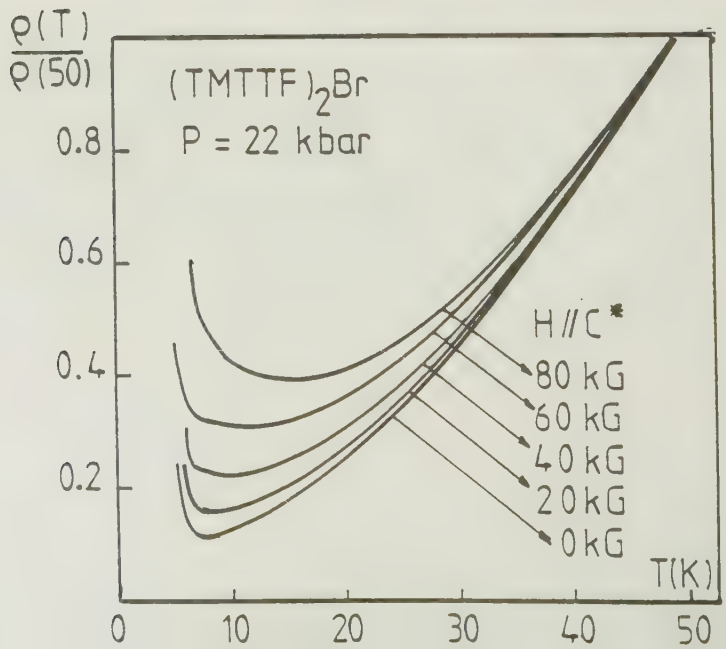


Figure 29

Apparition de la magnéto-résistance dans $(TMTTF)_2Br$



avons bien mesuré la variation de χ' correspondant à l'état supraconducteur du niobium: à T_c = 9K χ' passe de .515 à .610 en unités arbitraires.

Aucun signal dû aux échantillons placés parallèlement à $\vec{H}$ n'a été observé à 25 kbar jusqu'à une température de 1.4 K. Il faut donc admettre qu'il n'y a pas d'état supraconducteur jusqu'à cette température sauf peut-être sous une forme très hétérogène. Les premières mesures peuvent alors être interprétées comme la contribution de la conductivité transverse à la conduction totale. En effet, si l'on se base sur l'anisotropie de conductivité de $(TMTSF)_2PF_6$, qui varie rapidement à basse température, le processus de conduction transverse peut devenir préférable au processus du saut de cassure. La résistivité totale suit alors la résistivité transverse, ce qui explique le changement de courbure apparaissant vers 8 K.

IV.2. Les fluctuations supraconductrices

La nature des fluctuations participant à la conduction a pu être étudiée par des mesures de magnétorésistance. L'utilisation du champ magnétique nécessite une enceinte de pression construite dans un matériau non magnétique, ici l'alliage Cuivre-Berylium. Les résultats connus sur $(TMTSF)_2X$ indiquent que la meilleure direction du champ magnétique pour observer la magnétorésistance est l'axe C^*. C'est cette direction qui a été choisie en supposant qu'il n'y a pas de changement d'une famille à l'autre; la section des échantillons étant pratiquement rectangulaire, les axes cristallographiques ont été déterminés par le critère selon lequel la taille macroscopique de l'échantillon est la plus faible dans la direction de moins bonne conduction. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'ensemble des études structurales aux rayons X[36].

Le trait marquant de ces mesures est l'apparition progressive de la magnétorésistance lorsque la pression augmente (fig.29). A 10 kbar, aucun effet n'est observé jusqu'à 80 kG. A 16 kbar,

le minimum de résistivité augmente d'un facteur 1.3.tandis qu'il augmente d'un facteur 3.5 à 22 kbar. Il semble qu'il n'y ait pas de saturation de la magnétorésistance vers les hauts champs. Ceci concorde tout à fait avec les montées en pression (fig.27). Au fur et à mesure que la température décroît, la pression initie un nouveau mode de conduction sensible au champ magnétique. L'absence de saturation suggère d'ailleurs que des champs magnétiques plus élevés peuvent réduire l'anomalie, conduisant à une montée en pression linéaire de la fig.27 même à basse température.

Nous avons vu que, pour les mesures de résistance, le domaine de transition est très large. Il est donc impossible de comparer le gap à l'énergie magnétique et, bien que le champ magnétique modifie la résistance jusqu'à 4.2 K, il est impossible de dire si l'effet de magnétorésistance subsiste dans l'état isolant. Néanmoins, nous verrons (chapitre C) que le paramètre d'ordre qui se condense à la transition est celui d'une onde de densité de spin, à 1 bar et à 13 kbar. Si il existe des fluctuations de ce paramètre, elles sont présentes à 10 kbar: ce ne sont donc pas elles qui sont sensibles au champ magnétique. Il est donc tout à fait probable que des fluctuations supraconductrices apparaissent à haute pression car la sensibilité de ce phénomène au champ magnétique est un caractère usuel. Il semble qu'il y ait un manque de concordance car la contribution des fluctuations à la conduction totale apparaît dès la température de 100 K pour des pressions assez faibles alors que la magnétorésistance n'est observable qu'aux assez hautes pressions et au-dessous de 40 K. L'influence du champ magnétique sur les fluctuations n'est pas très bien connue mais une réponse séduisante serait que cette influence n'intervient que lorsque le couplage tridimensionnel Josephson devient efficace, peut-être par une réduction de la longueur de cohérence. Bien que les fluctuations participent à la conduction dans un large domaine de température et de pression, elles ne pourraient abaisser la température de transition que lorsque le couplage interchaîne apparaît (ici à environ 13 kbar), simultanément avec la magnétorésistance. Il se

peut aussi que la différence ne soit qu'un effet quantitatif.

Remarque: Notons que, pour toutes ces mesures, l'effet est encore plus abrupt si l'on remplace le paramètre pression par un paramètre de maille puisque la compressibilité d'un solide diminue lorsque la pression augmente.

- C - ETUDE MICROSCOPIQUE DE $(TMTTF)_2PF_6$ et $(TMTTF)_2Br$

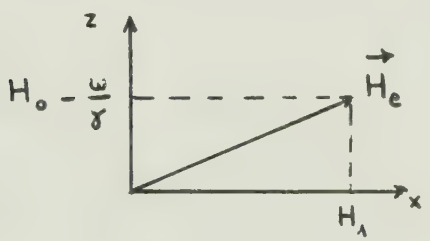
C-I Méthode Expérimentale: RMN pulsé sur le proton

I.1. Les différents temps de relaxation (37,38)

Pour un noyau de spin I=1/2, l'établissement d'un champ magnétique statique H_o d'axe Oz lève la dégénérescence sur le nombre quantique Iz (noté en général + et -) en créant deux sous-niveaux d'énergie séparés de $\hbar\omega_o = \hbar\gamma H_o$ (γ est le rapport gyromagnétique du noyau). Il est possible d'observer ces sous-niveaux par spectroscopie hertzienne. L'application d'un champ magnétique tournant dans XOY, de pulsation ω, d'amplitude $H_1 = \omega_1/\gamma$ permet au système de transiter entre les deux états. La probabilité de transition est calculable par la théorie de perturbations:

$$P_{-\to+}(t) = P_{+\to-}(t) = \frac{\omega_1^2}{(\omega_o-\omega)^2+\omega_1^2} \sin^2\left|\frac{1}{2}\sqrt{(\omega_o-\omega)^2+\omega_1^2}\,t\right|$$

A résonance ($\omega=\omega_o$), le noyau passe donc périodiquement d'un état à l'autre par absorption puis émission induite d'un photon. Un traitement semi-classique permet de retrouver ce résultat: on introduit le "référentiel tournant" dont la rotation d'axe Oz se fait à la vitesse ω par rapport au référentiel du laboratoire. Dans ce repère tournant, il est facile de voir que le mouvement du moment magnétique est un mouvement de précession autour d'un champ magnétique effectif fixe H_e.



(x,y,z) est un système d'axe attaché au référentiel tournant.

A résonance, $\vec{H_e} = \vec{H_1}$, la composante selon Oz de l'aimantation varie sinusoïdalement en accord avec le résultat précédent.

Une assemblée de N spins nucléaires identiques supposés indépendants peut être décrite par un opérateur densité, moyenne statistique des opérateurs densités individuels. Les éléments non diagonaux rendent compte de la cohérence entre les différents spins individuels (dont une observable est, par exemple, l'aimantation transverse) alors que les éléments diagonaux donnent les populations de chacun des sous-niveaux. Si $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien total, l'expression de ρ est:

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp(-\beta\mathcal{H}) \text{ avec } Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}})$$

Pour des spins localisés, donc discernables, il est facile de déduire l'aimantation moyenne créée par H_o qui, pour des températures grandes devant l'énergie magnétique, suit une loi de Curie:

$$M \backsimeq \frac{N \gamma^2 \hbar^2 \; 1/2(1/2+1)}{3kT} H_o$$

Mais cette situation d'équilibre (éléments non diagonaux de ρ nuls, différence entre les éléments diagonaux) ne peut pas être atteinte à partir d'une situation quelconque. Il faut donc introduire des "collisions" qui permettent le retour à l'équilibre thermique; elles sont de deux natures et seront caractérisées par une constante de temps(processus aléatoire). Pour modifier les populations, il est nécessaire de changer l'énergie totale du système de N spins; il faut donc envisager des échanges d'énergie avec un réservoir, constitué ici par le **réseau**. Par contre, les modifications des termes de cohérence se fait à énergie constante et peut donc être induite par des processus internes au système. Pour cette raison, on introduit deux constantes de temps différentes: le temps de relaxation spin-réseau T_1 et le temps de relaxation spin-spin T_2. Dans un métal,par exemple, T_1 est dû à l'interaction hyperfine entre les noyaux et les électrons; mais cette interaction est négligeable pour le processus T_2 qui est en général beaucoup plus rapide.

On peut montrer qu'en présence du champ oscillant $\vec{H}_1$, le système de N spins nucléaires considérés comme isolés possède une aimantation moyenne macroscopique dont l'évolution est régie par une équation classique. Le simple ajout du processus de relaxation

suppose qu'il est indépendant de l'état de spin; il conduit aux équations phénoménologiques de Bloch:

$$\text{Selon } \vec{H}_o : \quad \frac{dM_z}{dt} = \gamma \left| \vec{M} \times H_e \right|_z + \frac{M_o - M_z}{T_1} \qquad \text{aimantation à l'équilibre}$$

$$\text{Perpendiculaire à } \vec{H}_o \quad \frac{dM_x}{dt} = \gamma \left| \vec{M} \times \vec{H}_e \right|_x - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \left| \vec{M} \times \vec{H}_e \right|_y - \frac{M_y}{T_2}$$

La variation de l'aimantation transverse, contrairement à celle de l'aimantation longitudinale, n'introduit pas de changement d'énergie, ce qui explique que le temps de relaxation soit T_2.

Les électrons peuvent contribuer de façon appréciable à la relaxation des spins nucléaires dans un solide. Dans un métal, les mécanismes de relaxation sont variés. Tout d'abord, les mouvements moléculaires comme vibration du réseau, rotation de molécules peuvent, par leur caractère aléatoire contribuer à la relaxation; nous montrerons sur un exemple (voir II.2) comment ces effets peuvent modifier T_1^{-1}. Ensuite le couplage hyperfin des noyaux avec les électrons libres de conduction peut être bien représenté par un hamiltonien de contact:

$$\mathcal{H}_{hf} = - \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar \, \delta(\vec{r}_I) \, \vec{I}.\vec{S}. \qquad (\vec{S} \text{ spin électronique}$$

Cette interaction peut induire un retournement simultané des spins nucléaires et électroniques. La différence d'énergie correspondante doit être équilibrée par une variation d'énergie cinétique des électrons; on s'attend donc à ce que le taux de relaxation augmente lorsque la température croît. Le calcul exact[37.] montre que le taux de relaxation est une fonction linéaire de la température, ce mécanisme conduisant à la loi de Korringa:

$$T_1 T = \text{cste}$$

Les déviations par rapport à cette loi peuvent, compte tenu des autres mécanismes de relaxation, donner beaucoup de renseignements sur le comportement du gaz d'électrons. C'est pour cette raison

que la méthode RMN est fructueuse pour l'étude microscopique de l'état isolant.

I.2. Méthodes de mesure

L'appareillage utilisé est identique à celui décrit par Clark[39]. Le champ magnétique tournant (∿100G) est l'une des composantes du champ créé par une petite bobine de géométrie transverse au champ magnétique $\vec{H}_o$ parcourue par un courant de fréquence ω= 45 MHz. Nous verrons que la mesure de T_1 et de T_2 peut se faire par l'observation de l'aimantation transverse M(t) dans le référentiel tournant. Pour des temps d'évolution de M(t) grands devant $1/\omega$, l'aimantation dans le référentiel du laboratoire est oscillante à la pulsation ω, modulée en amplitude par M(t). Cette aimantation induit dans une bobine transverse un signal dont la détection synchrone donne directement M(t). La bobine de détection peut être soit la bobine d'excitation (utilisée pour $(TMTTF)_2Br$) soit une bobine croisée (pour $(TMTTF)_2PF_6$) qui donne une meilleure sensibilité. Les mesures de relaxation du spin du proton ont été effectuées sur poudre (∿20 mg) fournie par Mr.J.M. Fabre. L'utilisation du champ magnétique nécessite une enceinte de pression en Cuivre-Berylium. De plus, le fluide transmetteur de pression ne doit pas posséder de proton: nous avons utilisé un fréon à base de fluor.

a) Signal de précession libre

Supposons que tous les spins nucléaires voient le même champ $\vec{H}_o$, ajusté pour que $\omega = \gamma H_o$. A l'équilibre thermodynamique l'aimantation selon $\vec{H}_o$ est donnée par $\vec{M}_o$. Si l'on applique le champ oscillant pendant un temps τ(pulse) petit devant les temps de relaxation, l'aimantation tourne autour du champ effectif d'amplitude H_1 selon Ox. Si τ est tel que $\gamma H_1 \tau = \pi/2$, l'aimantation qui était initialement selon Oz a basculé dans le plan transverse, selon Oy. Après ce pulse de $\pi/2$, le champ effectif est nul et l'évolution de M(t) n'est due qu'à la relaxation. Si celle-ci n'introduit pas d'inhomogénéité sur H_o, M(t) suit une loi exponentielle $M(t) = M_o\, e^{-t/T_2}$.

En fait, il existe une inhomogénéité φ (H), naturelle (champ créé par un spin sur ses voisins) ou instrumentale, de largeur ΔH autour de H_o. L'évolution de M(t) se trouve alors modifiée. Supposons simplement qu'il est possible de diviser le système en sous-systèmes tels que l'inhomogénéité est comprise entre H et $H + \varphi(H)dH$ et ne varie pas sur une échelle de temps de l'ordre de T_2. Après le pulse de $\pi/2$, l'aimantation transverse due à chaque sous-système tourne autour de Oz mais avec une vitesse distribuée autour de O avec une largeur $\gamma\Delta H$. Après un temps fini, relié à $1/\gamma\Delta H$, les différentes contributions seront réparties de façon isotrope dans le plan xOy, et auront donc une interférence destructive. On peut montrer que la décroissance libre est reliée à la transformée de Fourier de la largeur de raie et que, si $\varphi(H)$ est lorentzienne de largeur ΔH, l'évolution de M(t) est alors exponentielle avec une constante de temps T_2^* relié à ΔH par $\gamma(\Delta H)T_2^* = 1$. Le processus de relaxation T_2 est dû à une inhomogénéité de champ local; il s'ajoute donc à l'inhomogénéité instrumentale ou autre:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'}$$

Le signal de précession libre ainsi décrit (après un pulse de $\pi/2$) est envoyé dans un intégrateur de type boxcar. L'optimisation du signal de sortie permet d'ajuster le champ central H_o ($\sim$10.6kG), le temps du pulse $\pi/2$ ($\sim$quelques μs faible devant T_1 et T_2) et le déphasage de la référence du détecteur synchrone. Ces réglages étant faits, les mesures sont effectuées à champ magnétique fixe H_o : le signal de précession libre est digitalisé par un enregistreur de signaux rapides puis analysé par un mini-ordinateur.

b) Temps de relaxation spin-réseau

Au temps T_2 après un pulse de $\pi/2$, l'aimantation du système est nulle, mais il subsiste encore quelques corrélations. Une succession de pulses $\pi/2$, séparés par un temps de l'ordre de T_2 (succession appelée peigne) permet de détruire toute corrélation

et de créer une distribution isotrope des spins nucléaires. Après ce peigne, le système va retourner vers l'équilibre thermodynamique: au temps t, l'aimantation est selon Oz avec une amplitude $M_z(t) = M_o(1-e^{-t/T_1})$. Un pulse de $\pi/2$ appliqué au temps t va donc créer un signal de précision libre dont l'amplitude sera directement proportionnelle à $(1-e^{-t/T_1})$. Pour améliorer la mesure, il est préférable de calculer l'intégrale du signal entre deux bornes fixes (boxcar digital). Si la forme de précession libre ne dépend pas de t, cette intégrale est aussi proportionnelle à $(1-e^{-t/T_1})$. Nous avons fait varier t, de façon à observer l'évolution sur plus d'une décade.

c) <u>temps de relaxation spin-spin</u>

Pour mesurer T_2, nous avons utilisé la méthode d'écho de spin. Appliquons un pulse de $\pi/2$ au système en équilibre thermodynamique. On observe le signal de précession libre, mais la valeur nulle de l'aimantation transverse n'implique pas l'absence de corrélation entre les spins nucléaires. Au temps τ après ce pulse de $\pi/2$, appliquons un pulse π. En reprenant l'image des sous-systèmes ulilisée pour introduire T_2^*, on peut comprendre l'effet de ce nouveau pulse. Deux sous-systèmes caractérisés par ω_1 et ω_2 ont au temps τ des contributions à l'aimantation transverse décalées angulairement de $(\omega_1-\omega_2)\tau$. Le pulse de π réalise une symétrie axiale par rapport à Ox des aimantations: le décalage angulaire est changé de signe: $-(\omega_1-\omega_2)\tau$. Au temps τ après ce pulse de π, l'écart angulaire sera nul: il y aura donc interférence constructive entre les aimantations de chaque sous-système. On observe alors un signal d'écho dont l'amplitude est proportionnelle à $e^{-2\tau/T_2}$ en raison des pertes de corrélation transverse pendant le temps 2τ. La variation du temps τ permet donc de mesurer T_2. On peut montrer qu'une séquence $\frac{\pi}{2}$, $\frac{\pi}{2}$ donne aussi un signal d'écho ayant les mêmes caractéristiques; c'est ce qui a été utilisé car l'amplitude de l'écho était meilleure. La décroissance exponentielle a été vérifiée sur plus d'une décade.

Le signal d'écho a une forme qui dépend de T_2^*. Si t est le temps mesuré après le premier pulse et si la raie est lorentzienne, l'écho a une forme en $e^{-|t-2\tau|/T_2^*}$. C'est en prenant la demi-largeur

à 1/e du signal d'écho que T_2^* a été déterminé. De plus, cette forme étant indépendante de τ, nous avons intégré le signal d'écho pour améliorer la mesure de T_2.

C-II Effet de rotation des groupes méthyl

Parmi les mécanismes de relaxation, celui dû au mouvement des porteurs de spin peut-être très important et dominer l'interaction hyperfine noyau-électron. L'effet de rotation des groupes méthyl a été largement étudié[40] et a été mis en évidence dans $(TMTSF)_2PF_6$[41]. On s'attend donc à l'observer aussi dans $(TMTTF)_2X$; sa caractérisation est surtout importante pour dire qu'il n'intervient pas à basse température, dans la région de transition de phase.

Les protons observés appartiennent au groupe méthyl de $(TMTTF)_2Br$. Il existe trois positions privilégiées de ce groupe, séparées par une barrière de potentiel due au réseau. La rotation empêchée des groupes méthyl peut, en première approximation, être décrite par les oscillations autour de la position d'équilibre. Mais la hauteur finie de la barrière permet un recouvrement entre la fonction d'onde d'oscillateurs, créant un couplage et une séparation entre niveaux de symétries d'espace différentes. La symétrie de la fonction d'onde totale est imposée par la théorie des particules identiques; une transition sur les coordonnées d'espace s'accompagne donc d'une transition du spin nucléaire. Pour la rotation classique, les niveaux sont excités thermiquement: les probabilités de transition sont des fonctions aléatoires du temps qui sont en général traitées simplement en prenant une fonction de corrélation exponentielle:

$$g(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c)$$

le temps de corrélation est bien décrit par une loi d'Arrhénius, pour laquelle l'énergie d'activation est une mesure de la hauteur de la barrière:

$$\tau_c = \tau_o \exp(E/T)$$

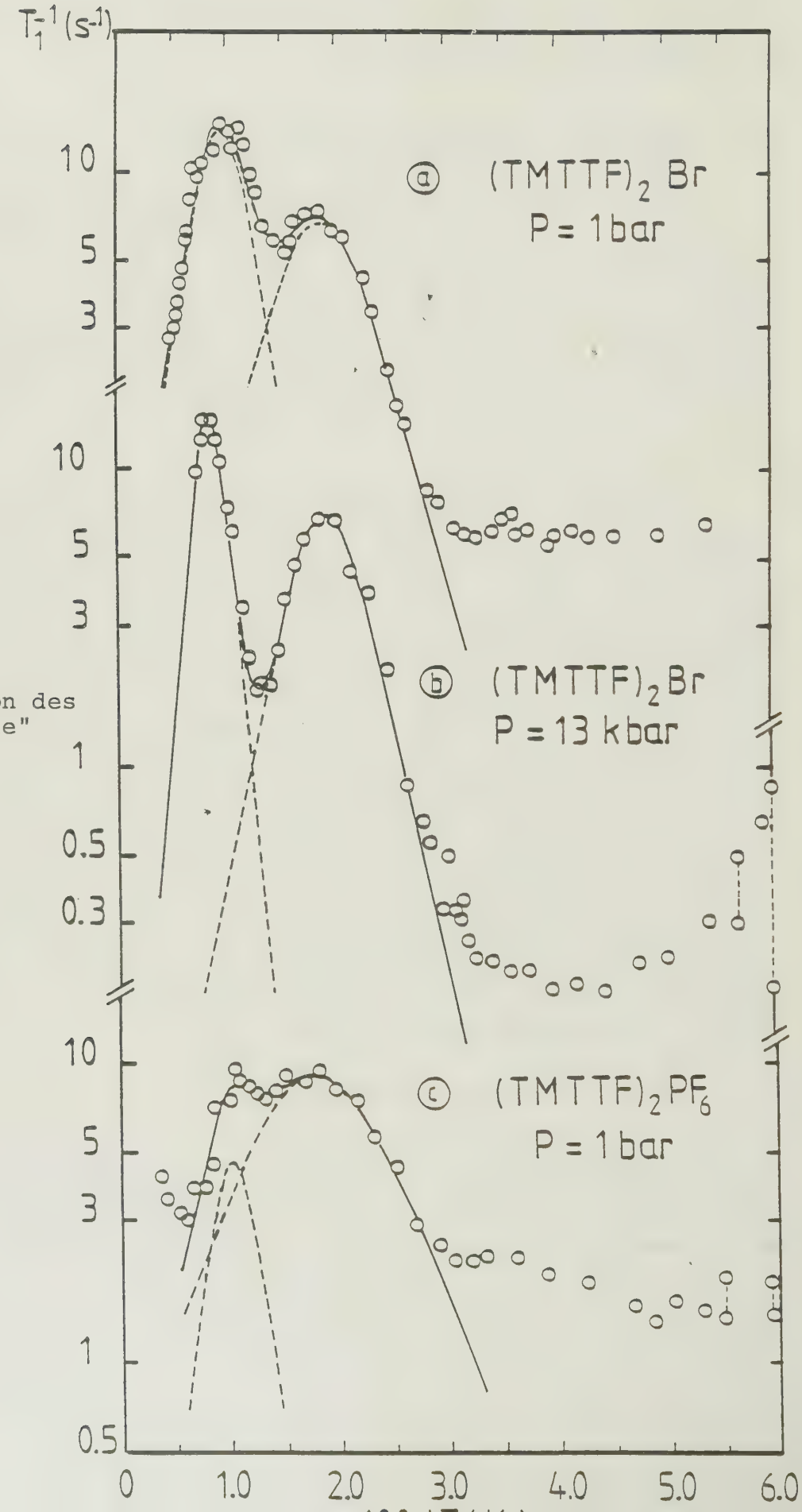


Figure 30

Effet de rotation des groupes "méthyle"

Le taux de relaxation dû à ces transitions peut alors être calculé:

$$\frac{1}{T_1} = C \left\{ \frac{\tau_c}{1+\omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_o^2 \tau_c^2} \right\}$$

Cette contribution est suivie, à plus basse température par un effet de rotation quantique dû à l'évolution temporelle de la fonction d'onde totale.

Pour les trois séries de mesure effectuées [$(TMTTF)_2Br$ à P = 1 bar et 13 kbar, $(TMTTF)_2PF_6$ à P = 1 bar], nous avons observé deux larges pics du taux de relaxation autour de 50 K et 100 k (fig. 30). Les résultats de RMN connus [40] et les études faites sur $(TMTSF)_2PF_6$ [41] suggèrent fortement que le pic à 50 K est associé à la rotation du groupe méthyl. Nous avons supposé que le deuxième pic est aussi dû à un mouvement du proton, peut-être une vibration des molécules (TMTTF). Le taux de relaxation induit par ce mécanisme peut être calculé comme précédemment;dans le cas d'une vibration moléculaire,par exemple,l'énergie E est une énergie caractéristique,comme l'énergie de séparation des niveaux de vibration.Si les deux effets sont indépendants,on obtient:

$$\frac{1}{T_1} = \left.\frac{1}{T_1}\right|_{\text{rotation classique}} + \left.\frac{1}{T_1}\right|_{\text{autre mouvement}}$$

Sur la figure 30, nous avons reporté la courbe théorique (trait continu) obtenue avec les paramètres du tableau 4, évalués pour réaliser la meilleure interpolation des points expérimentaux.

Une pression de 13 kbar sur $(TMTTF)_2Br$ diminue les distances intermoléculaires. La barrière de potentiel est donc plus élevée, ce qui est mesurable par une augmentation de 20% de l'énergie d'activation. De plus, cette distance intermoléculaire est plus grande dans $(TMTTF)_2PF_6$ que dans $(TMTTF)_2Br$, ce qui est en accord avec la faible énergie d'activation de $(TMTTF)_2PF_6$. Le pic à haute température est très sensible à la pression et à la nature de l'anion. On peut remarquer autour de 30 K une faible élévation

Echantillon	Pression	Pic à 50K			Pic à 100K		
		τ_o	E	T_1^{-1}max	τ_o	E	T_1^{-1}ma
$(TMTTF)_2Br$	1 bar	$6.2\ 10^{-12}$	310	6.7	$1.1\ 10^{-11}$	540	13.6
$(TMTTF)_2Br$	13 kbar	$1.2\ 10^{-12}$	390	6.8	$7.3\ 10^{-13}$	930	14.3
$(TMTTF)_2PF_6$	1 bar	$5.2\ 10^{-11}$	210	8.8	$3.9\ 10^{-12}$	620	4.6

Tableau 4

Rotation des groupes "méthyl"

τ_o en seconde

E en Kelvin

T_1^{-1} en $(\text{seconde})^{-1}$

du taux de relaxation, certainement due aux effets de rotation quantique du groupe méthyl décrit par S.Clough(40). Cet effet est très sensible à la hauteur de la barrière, ce qui peut expliquer en partie la forte chute de T_1^{-1} avec la pression dans $(TMTTF)_2Br$. Notons que, pour $(TMTTF)_2PF_6$ la remontée du taux de relaxation avec la température a pu être observée à très haute température, en accord avec la loi de Korringa.

Remarque: Nous avons essayé de faire des mesures de RMN sous pression plus élevée avec le $(TMTTF)_2Br$. Le fréon utilisé pour transmettre la pression a un point de solidifcation à température ambiante de 14 kbar. Il a donc été nécessaire de chauffer l'enceinte de pression pour atteindre 17 et 22 kbar. Après ce chauffage, le pic de rotation des groupes méthyl n'a pu être observé. Nous en avons donc déduit que les échantillons avaient été modifiés par le chauffage, ce qui a été confirmé ultérieurement. Ce point confirme la grande fragilité des groupements méthyl qui avait déjà été mise en évidence par Pouget (36) lors des mesures aux rayons X.

C-III Transition Métal-Isolant de $(TMTTF)_2Br$

Les deux instabilités CDW et SDW du gaz d'électrons peuvent décrire l'état isolant de $(TMTTF)_2Br$ et ont une influence sur le taux de relaxation du proton: T_1^{-1}. Dans l'état CDW, les électrons sont appariés dans un état de spin singlet: l'interaction hyperfine avec les protons est alors annihilée et la déviation par rapport à la loi de Korringa se manifeste par une chute du taux de relaxation à la température de transition. Pour $(TMTTF)_2Br$ à pression ambiante, il est au contraire observé un pic de relaxation (fig.31a) à une température $T_N \simeq 14$ K; nous allons montrer que ce pic, associé à l'évolution de T_2^* et T_2, indique l'établissement d'une onde de densité de spin. Dans l'état antiferromagnétique, on peut calculer par une méthode classique (42) les modes collectifs d'oscillations des spins électroniques. Il apparaît alors deux branches sur lesquelles la fréquence peut être reliée à l'amplitude du champ d'échange. Chaque mode varie donc en température comme le paramètre d'ordre de l'onde de densité de spin,

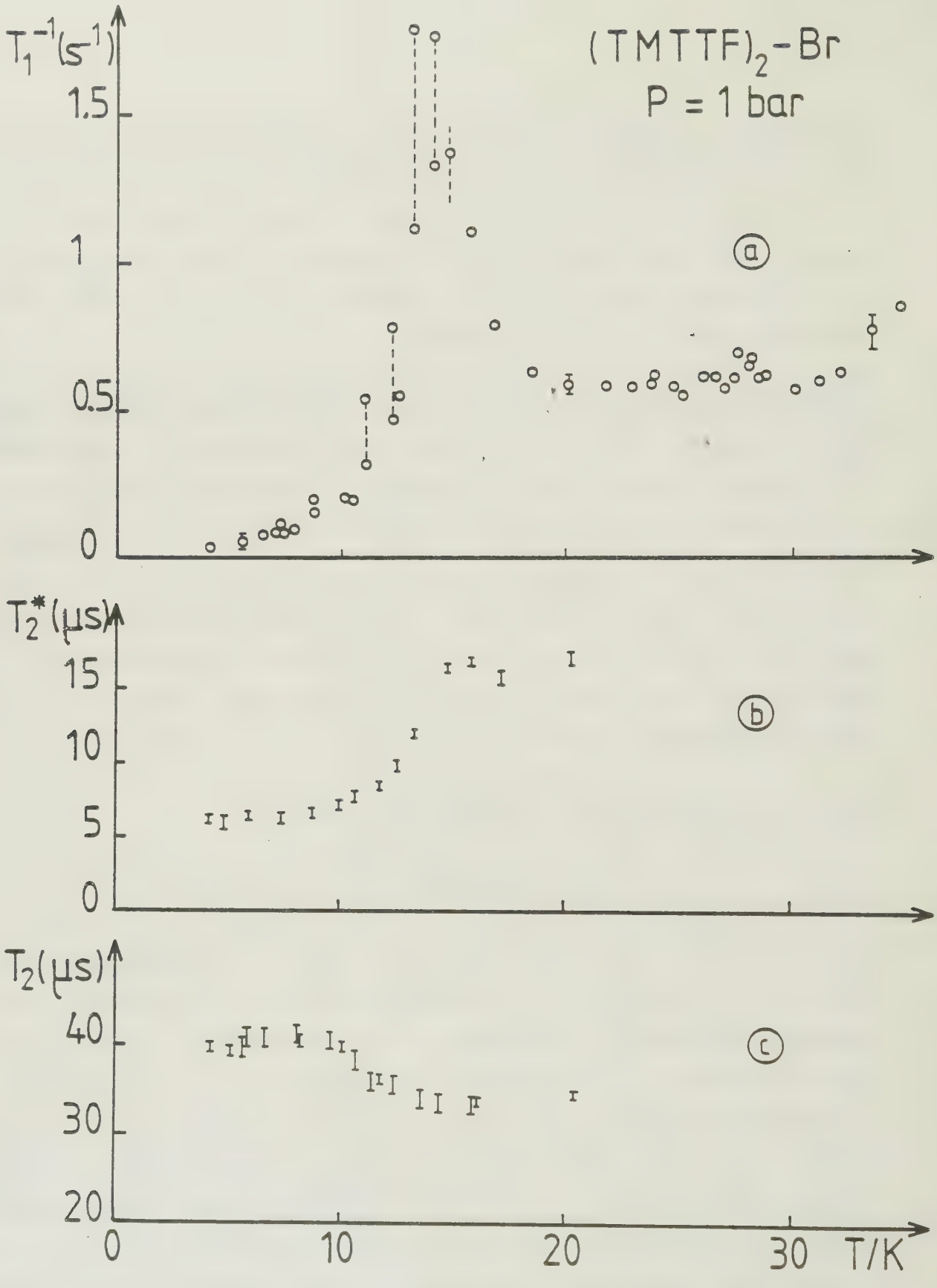


Figure 31

Transition Métal-Isolant à pression ambiante de $(TMTTF)_2Br$

pour une transition de phase du second ordre (fig.32). Le maximum Ω est directement lié et varie dans le même sens que l'amplitude de l'onde de densité de spin qui se condense; la fréquence Ω est en général de l'ordre du GHz pour chaque branche. La fréquence de Larmor nucléaire est donc voisine des modes électroniques autour de T_N: le couplage électrons-noyaux est alors très important et le système électronique induit une forte augmentation du taux de relaxation. Plus précisément, Moriya[43] a utilisé l'hamiltonien de contact pour calculer l'effet des électrons sur le taux de relaxation nucléaire. Le champ interne au niveau de chaque noyau peut s'écrire:

$$\vec{H}_{loc} = <\vec{H}_{loc}> + \delta\vec{H}$$

où le crochet < >désigne la moyenne statistique et δ la fluctuation. On choisit comme axe de quantification z la direction de $\vec{H}_o + <\vec{H}_{loc}>$. Un calcul basé sur la théorie des perturbations dépendant du temps permet de calculer le taux de relaxation induit par ce champ local:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma N^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cos(\omega_o t) <\{\delta H_+(t)\delta H_-(o)\}>$$

γ_N est le rapport gyromagnétique nucléaire.

$\omega_o = \gamma_N |\vec{H}_o + <\vec{H}_{loc}>|$ est la fréquence de résonance nucléaire

$$\{AB\} = \frac{AB + BA}{2}$$

Si on ne garde que le terme de contact, le champ local peut s'écrire:

$$\vec{H}_{loc} = -\frac{8\pi}{3} g\mu_B \vec{s}.\delta(\vec{r})$$

Si $\varphi_k(\vec{r})$ sont les fonctions d'onde électroniques, il est possible de développer ce champ local en fonction de constantes $A_{k,k'}$ et des opérateurs de seconde quantification.

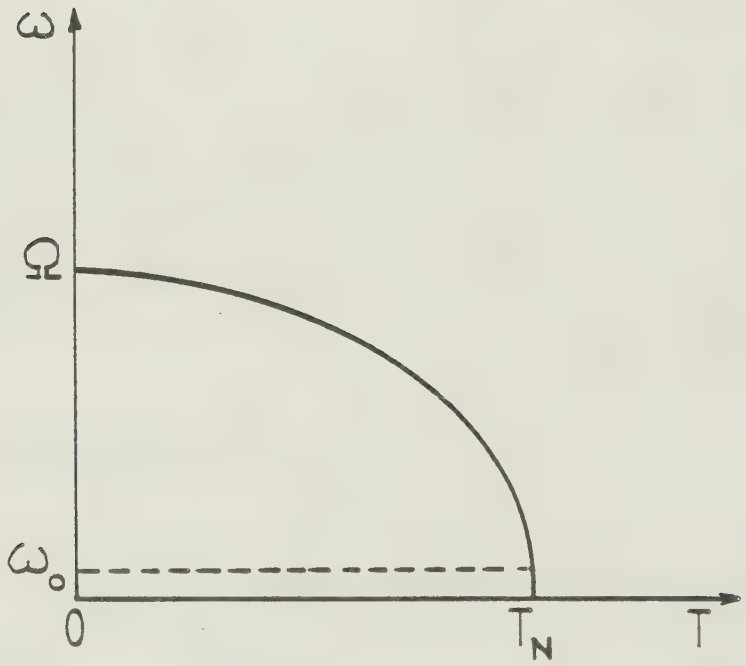


Figure 3 2

Mode collectif d'oscillation des spins éléctroniques dans l'état SDW

$A_{k,k'} = -\frac{8\pi g\mu_B}{3} \varphi_k^*(o)\, \varphi_{k'}(o)$ sera pris égal à une constante A_{hf}

$\vec{H}_{loc}$ a alors une expression simple en fonction des opérateurs $\vec{S}_q$, transformée de Fourier de la densité spatiale de spin électronique

$$\vec{H}_{loc} = A_{hf} \sum_{\vec{q}} S_q^z \hat{z} + \frac{1}{2} \{S_q^+(\hat{x}-i\hat{y}) + S_q^-(\hat{x}+i\hat{y})\}$$

Le calcul de $1/T_1$ peut alors s'effectuer et l'évaluation des moyennes statistiques permet de faire apparaître la susceptibilité $\chi^{-,+}$ dans le plan perpendiculaire à Oz (en unités $Ng^2\mu_B^2$)

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_N^2 A_{hf}^2 k_B T \sum_q \mathrm{Im} \frac{\chi^{-,+}(q,\omega_o)}{\omega_o}$$

Pour une transition vers un état SDW, Moriya et al[44] ont étudié, au dessus de la température de Néel T_N, l'importance des fluctuations sur $\chi^{-,+}(q,\omega_o)$ qui est trouvé, pour q voisin de $2k_F$, diverger en $1/(T-T_N)^{1/2}$. On en déduit donc que:

$$T>T_N \qquad T_1^{-1} \alpha \frac{T}{(T-T_N)^{1/2}}$$

Lorsque l'état SDW est stabilisé, pour $T < T_N$ on obtient simplement:

$$T < T_N \qquad T_1^{-1} \alpha\ T$$

Bien que de nombreuses approximations aient été faites, ces résultats sont en accord avec l'apparition d'un pic dans le taux de relaxation au voisinage de T_N. Autour de T_N ($T_N \pm 4$ K), la relaxation observée est clairement non exponentielle: tous les protons ne relaxent pas avec le même temps et la fonction de croissance observée est une somme d'exponentielle $(1-e^{-t/T_1})$, T_1^{-1} variant entre deux limites. C'est ce qui a été représenté sur la fig 31 , les valeurs extrêmales de T_1^{-1} étant reliées par un pointillé. Ceci peut être expliqué par l'orientation aléatoire des échantillons de la poudre par rapport au champ magnétique $\vec{H}_o$. En effet, la forme des branches dépend fortement de l'angle entre $\vec{H}_o$ et l'axe de facile aimantation. Il en résulte une différence du taux de relaxation du proton d'un échantillon à l'autre, d'où une répartition statistique de T_1^{-1} dans un intervalle donné. La détermination des limites de cet intervalle n'est bien sûr pas facile et il est possible qu'il soit plus étendu.

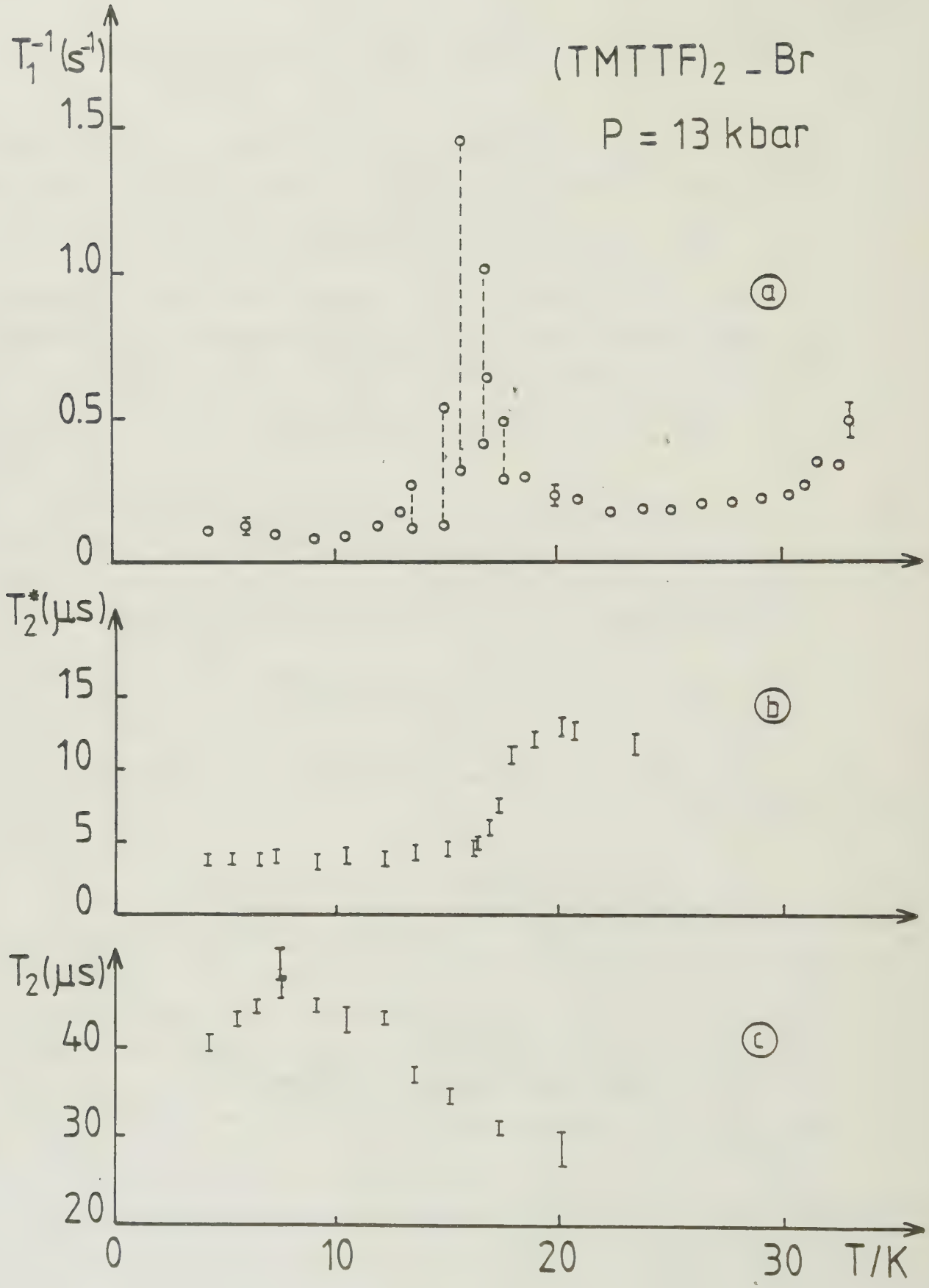


Figure 33

Transition Métal-Isolant à P=13kbar de $(TMTTF)_2Br$

La condensation de cette onde de densité de spin est confirmée par les anomalies de T_2^* et T_2 (fig.31b-c). Si T_1^{-1} est modifié par ce qui se passe juste à la transition, T_2^* et T_2 sont surtout affectés par l'état SDW stabilisé. La modulation du spin électronique crée une inhomogénéité de champ aux sites des protons. Comme nous l'avons vu, cette augmentation de l'inhomogénéité est observable par la décroissance de T_2^* qui correspond à un champ microscopique local supplémentaire de 4 Oe. Si l'on suppose que les moments magnétiques sont localisés sur les atomes de Soufre, et si l'on prend 2.5Å pour distance moyenne S-H, ce champ local est créé par un moment moléculaire de $8.10^{-3}\mu_B$, ce qui montre une très faible amplitude de l'onde de spin. Cette variation périodique du champ introduit une différence entre les fréquences Zeemann des protons placés sur des sites voisins; il en résulte une décorrélation entre le spin nucléaire qui se manifeste par une augmentation du temps de relaxation spin-spin T_2. C'est l'ensemble de ces résultats qui permet de dire qu'une onde de densité de spin est stabilisé en dessous de 14 K. Un point remarquable est l'étroitesse de la transition (sur T_2 et T_2^*) et l'absence d'effets précurseurs magnétiques pour $T>T_N$. Les fluctuations d'onde de densité de spin ne sont pas visibles au-dessus de la transition. La nature de cet état isolant a été approchée par d'autres méthodes expérimentales, des mesures de résonance antiferromagnétique[45] et d'anisotropie magnétique[46]. Les fréquences Ω sont effectivement de l'ordre du GHz, par conséquent grandes devant la fréquence de Larmor des protons (ω_o=45 MHz). La dépendance angulaire des modes électroniques est mise en évidence, l'axe de facile aimantation étant selon b*.

Sous une pression de 13 kbar, l'amplitude de l'onde de spin augmente (fig.33). Ceci s'observe de deux façons. Tout d'abord, le rétrécissement du pic de T_1^{-1} est sans doute dû à l'augmentation de Ω, ce qui réduit la région critique de coupure à ω_o. Ensuite, la mesure de T_2^* permet de calculer l'inhomogénéité du champ local au niveau des protons, qui est de 6.4 Oe, soit une augmentation de 60% par rapport à sa valeur à pression ambiante. On observe, dans le même sens que cette variation, un accroissement de la température de Neel ($T_N \simeq 16$ K) mais dans une proportion différente. Il faut néanmoins remarquer que la mesure du champ local se fait au niveau de protons, qui sont aux extrêmités de la molécule

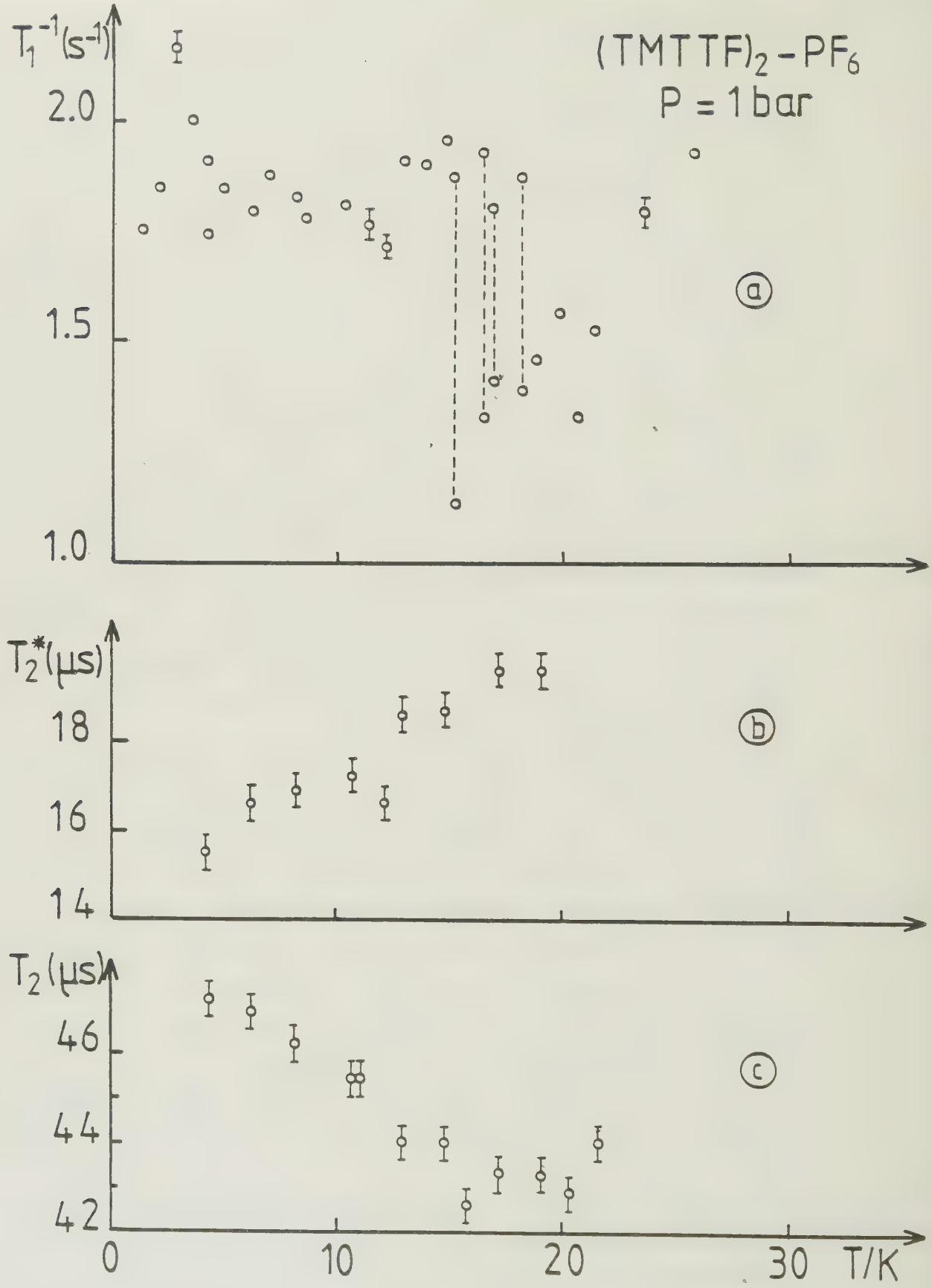


Figure 3 4

Transition "basse température" à pression ambiante de $(TMTTF)_2PF_6$

(TMTTF); ce champ est donc sensible à l'onde de spin des chaînes voisines, plus proches lorsque la pression est plus élevée. C'est le rétrécissement des anomalies de T_1^{-1} et de T_2 ainsi que l'augmentation de T_N qui justifient le plus l'augmentation de l'amplitude de l'onde de densité de spin. Dans la région de température 20 K<T<30 K, la dépression du taux de relaxation sous pression peut s'expliquer, d'une part par l'abaissement de l'effet de rotation quantique des méthyl, d'autre part par l'étroitesse du pic de relaxation à 13 kbar.

Les résultats sur la température de transition ne coïncident pas avec le diagramme de phase établi par mesure de conductivité. Tout d'abord, il n'y a pas de raison pour que la température de Néel soit identique à celle du point d'inflexion de (Log ρ=f(1/T). Mais le sens de variation de ces températures avec la pression est opposé et, à 13 kbar, elles semblent coïncider. Il faut donc admettre que le diagramme de phase est modifié sous champ, surtout à basse pression. Ceci souléve une difficulté importante,car l'on s'attend à ce que,sous champ magnétique,les moments magnétiques moléculaires augmentent,entraînant ainsi une augmentation de la température T_N. Une explication possible est donnée par les mesures de résonance antiferromagnétique[45]. A pression ambiante, le champ H_o utilisé en RMN ≃ 10 kG est supérieur au champ de spin-flop (champ pour lequel le système acquiert une aimantation selon $\vec{H}_o$) des spins: l'onde de densité de spin est donc différente avec et sans champ magnétique. Lorsque la pression augmente le champ d'échange est plus important et il est possible que H_o devienne inférieur au champ de spin flop: les ondes de densité de spin sont identiques dans les deux cas.

C-IV Transition "basse température" de $(TMTTF)_2PF_6$

Les mesures de relaxation du proton dans $(TMTTF)_2PF_6$ ont été effectuées à pression ambiante (fig.34). Un effet magnétique peut être observé à une température T_m=17 K, légèrement inférieur à celle obtenue par extrapolation du diagramme de phase (T_{M-I}=21K). La variation du taux de relaxation T_1^{-1} ressemble plutôt à une marche; il y a encore l'apparition de plusieurs composants au voisinage de T_m(15 K<T<19 K). Un trait important marquant la différence avec $(TMTTF)_2Br$ est la valeur constante de T_1^{-1} à basse

température, beaucoup plus élevée que les taux de relaxation de $(TMTTF)_2Br$. Les anomalies de T_2^{-1} et de T_2 sont dans le même sens que $(TMTTF)_2Br$; mais la valeur du champ hyperfin au niveau des protons est un ordre de grandeur plus faible ($\sim$ 0.5 Oe), ce qui ne peut pas s'expliquer par la différence de distance interchaîne.

Si un ordre magnétique à longue distance existe, ces résultats montrent que l'amplitude de l'onde de densité de spin est très faible. Ceci expliquerait la valeur constante et fortement élevée du taux de relaxation en-dessous de la transition puisque les modes électroniques pourraient être de basse fréquence($\Omega \sim \omega_o$) et agiraient sur toute la gamme de température. Mais des mesures de diffusion de rayons X[47] ont montré l'apparition vers 15-20 K d'une distortion périodique du réseau à $2k_F$ avec des effets précurseurs unidimensionnels au dessous de 60K.Cependant il n'est pas immédiat d'attribuer cette observation à l'existence d'une onde de densité de charge car l'effet est beaucoup plus faible que dans les transitions de Peierls connues comme dans TTF-TCNQ.De plus,cette instabilité devrait conduire à une décroissance marquée du taux de relaxation à la transition,qui n'est pas du tout observé.Aucun des états condensés CDW ou SDW ne peut expliquer l'ensemble des résultat et il faut donc admettre la coexistence des deux effets,l'un d'entre eux pouvant être lié à un ordre à courte distance.Dans la partieD, nous proposons une discussion sur la nature de l'état isolant ayant des effets magnétiques et sur le réseau en faisant intervenir l'instabilité Spin-Peierls.

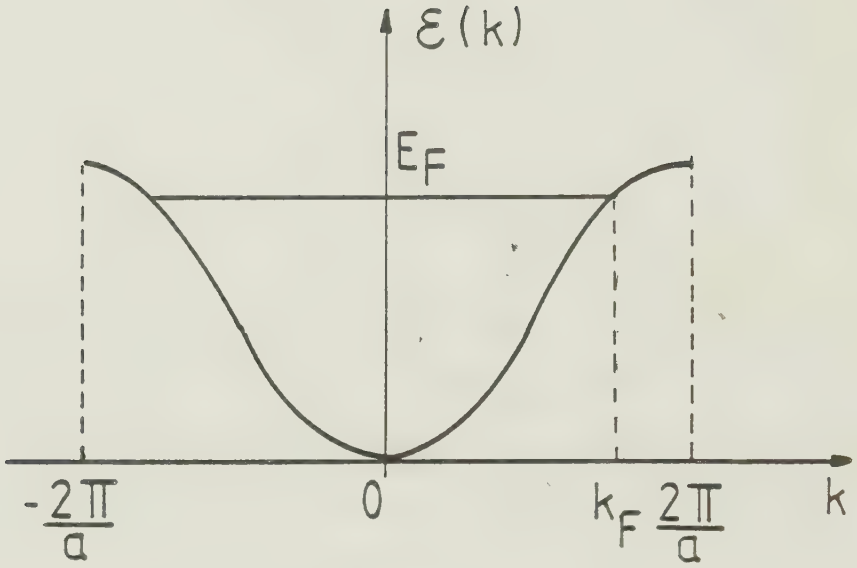


Figure 35

Structure éléctronique en l'absence de dimérisation des molécules organiques

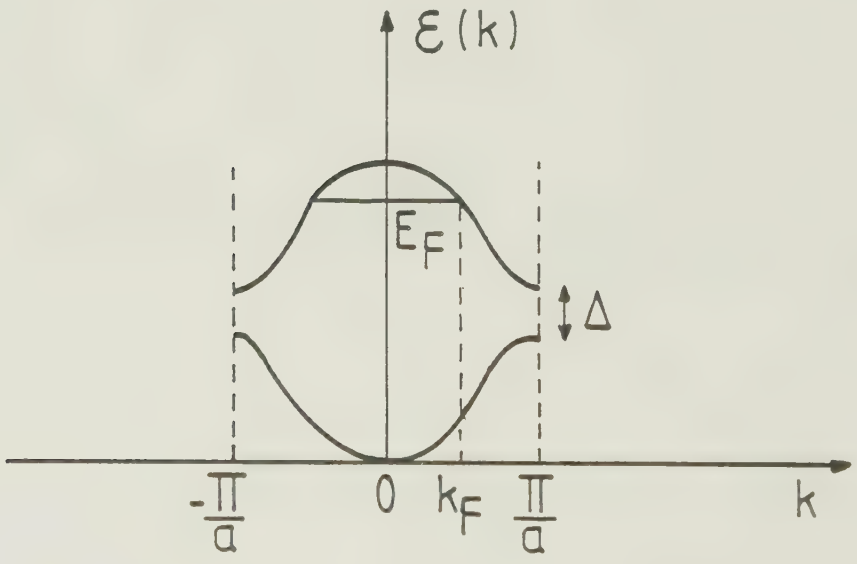


Figure 36

Structure éléctronique tenant compte de la dimérisation des molécules organiques .

- D - ROLE DE LA PRESSION SUR LES PROPRIETES DES CONDUCTEURS ORGANIQUES MONOCHAINES: $(TMTSF)_2X$ ET $(TMTTF)_2X$

D-1 Le processus de diffusion Umklapp pour le gaz d'électrons 1D

Nous voulons montrer que ce processus de diffusion est important dans les composés envisagés. En l'absence de dimérisation des molécules organiques le long de la chaîne, la période du système unidimensionnel est la distance a'=a/2 entre deux molécules. La première zone de Brillouin s'étend de $-2\pi/a$ à $2\pi/a$. La dernière bande électronique est aux 3/4 remplie (fig.35); la densité d'états $\rho(k)$ étant constante à 1 dimension, le vecteur d'onde de Fermi est $k_F=3\pi/2a$. La diffusion Umklapp d'électrons au voisinage de la surface de Fermi nécessite l'existence d'un potentiel de périodicité correspondante à $4k_F$ soit à ; le paramètre g_3 est donc nul dans ce cas. Pour les composés $(TMTSF)_2X$ et $(TMTTF)_2X$, l'environnement de la chaîne organique (anions, empilement en zig-zag, autres chaînes) crée la dimérisation des molécules et en conséquence un potentiel de période $a(q_o= 2\pi/a)$ agissant sur les électrons. Il s'en suit deux choses:

- la première zone de Brillouin est ramenée à $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$; il faut donc replier la structure électronique dans cette zone: $k_F =\pi/2a$.
- le potentiel à q_o couple les états en bord de zone et y crée donc un gap d'amplitude Δ . Mais, comme $q_o= 4k_F$, ce même potentiel induit la diffusion Umklapp des électrons à la surface de Fermi. Cette relation entre le gap et g_3 a pu être évaluée par Barisic et al[23]:

$$g_3 \simeq g_1 \frac{\Delta}{E_F}$$

La structure de bande (fig.36) donne donc une bande de conduction demi-remplie. Le point important de cette évaluation est que l'importance du processus g_3 est directement liée à l'amplitude de la dimérisation.

Emery et al [48] ont étudié le rôle de cette diffusion sur les propriétés du gaz d'électrons 1D. Leurs résultats peuvent fournir une interprétation cohérente des résultats, tant sur l'effet de pression que sur la comparaison des deux familles. Utilisant les méthodes déjà mentionnées (hypothèse de découplage entre degré de liberté de spin et de charge, groupe de renormalisation), ils ont montré que le diagramme g_1-g_2 est essentiellement modifié par le déplacement de la ligne de séparation: il apparaît alors deux situations bien distinctes:

- Si $2g_2-g_1<-|g_3|$, la réponse du gaz d'électrons à la diffusion Umklapp est faible. Tout se passe comme si g_3 était nul, lorsque la température décroit, et les instabilités divergentes sont les supraconductions singlet et triplet. L'état supraconducteur tridimensionnel apparaît à une température T_c dépendant de la valeur du couplage Josephson interchaîne.

- Si $2g_2-g_1>-|g_3|$ les deux instabilités divergentes possibles conduisent à un état isolant. Ce sont, soit une onde de densité de charge à $4k_F$ qui sera stabilisée par un couplage interchaine de type coulombien, soit une onde de densité de spin à $2k_F$ qui sera stabilisée par le couplage cinétique (mesuré par $t_\perp^2/U$ dans le modèle de Hubbard) ou d'échange. Dans le cadre de cette théorie, il n'y a pas d'onde de densité de charge à $2k_F$ la longeur de cohérence restant finie à basse température; les fluctuations supraconductrices sont interdites dans cette zone, mais leur apparition au-dessus de la transition est fortement liée à la pertinence de g_3.

La température de divergence de l'onde de densité de spin, T_{SDW}, peut-être évaluée en fonction d'une constante A reliée aux paramètres g. La discussion précédente peut se faire avec A: si A est négatif, le point figuratif est dans la zone de supraconduction mais si A est positif, l'état basse température est isolant et T_{SDW} est donné par:

$$T_{SDW} \alpha \exp\left[- \frac{cste}{A} \right]$$

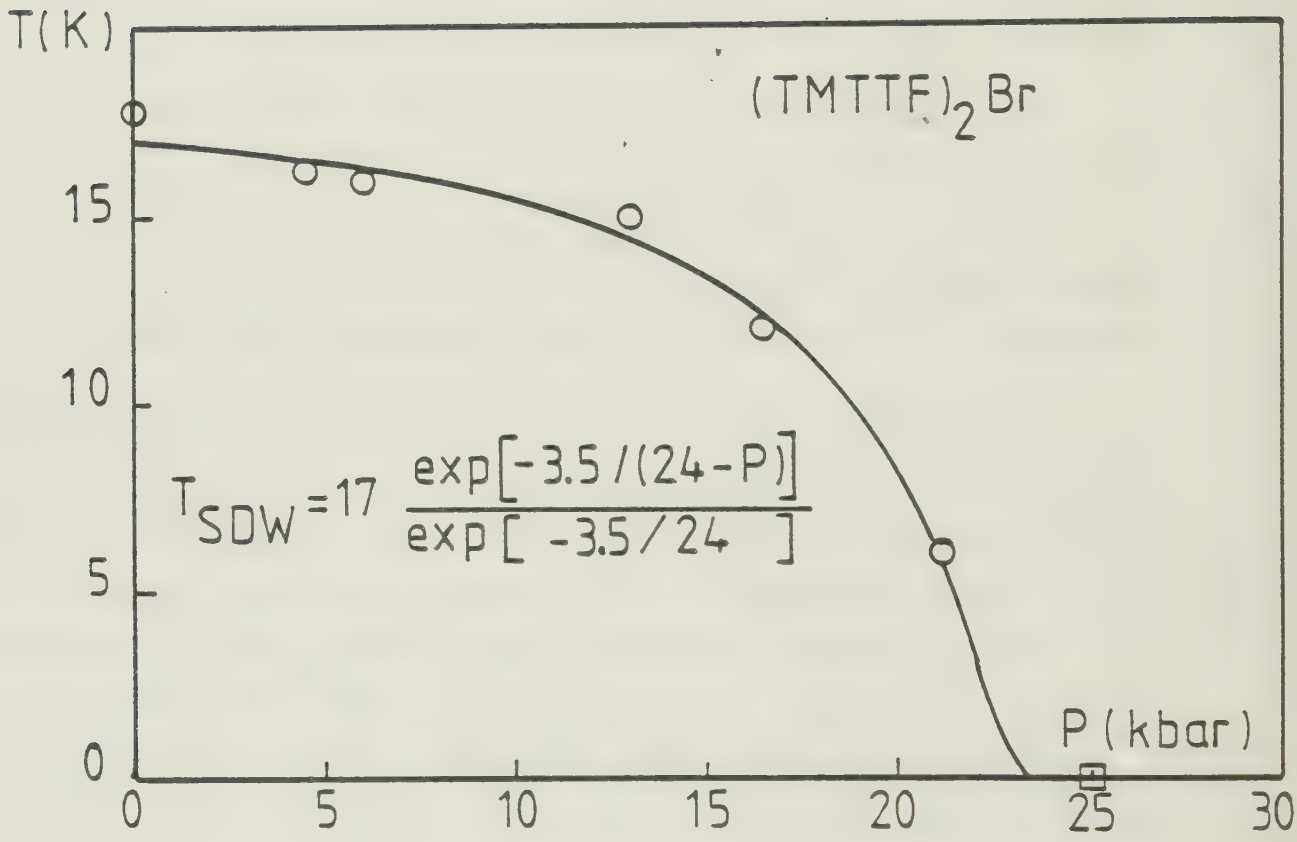


Figure 37

Calcul théorique de T_{SDW} et points expérimentaux de $(TMTTF)_2Br$

D-II Description du diagramme de phase

II.1. Discussion de $(TMTTF)_2Br$

Les observations expérimentales des parties B et C montrent que l'état isolant est une onde de densité de spin qui est progressivement supprimée sous pression. La valeur de A est donc positive à pression ambiante; elle est réduite sous pression pour enfin devenir nulle ou négative à la pression critique P_c, puisqu' aucun état isolant n'a été observé jusqu'à 1.4 K. Nous sommes alors amenés à faire l'approximation grossière d'une variation linéaire de A avec la pression, ce qui peut être justifié car les effets de la pression sont en général faibles sur les paramètres cristallins. L'expression de T_{SDW} est alors simplifiée:

$$T_{SDW} \alpha \exp\left(\frac{-Cste}{(P_c - P)}\right)$$

Pour faire une confrontation expérimentale de cette formule, nous faisons une nouvelle hypothèse: le couplage de hopping interchaîne est déjà présent à cette température (ce qui n'est pas déraisonnable puisque dans $(TMTSF)_2PF_6$ $t_\perp^{b*} = 38$ K)[19]. T_{SDW} se confond alors avec la température de transition métal-isolant. La fig.37 montre la meilleure approximation théorique ainsi calculée, comparée aux mesures de résistivité. Bien que la qualité soit très bonne, il faut garder toutes les réserves nécessairement dues aux approximations et hypothèses faites. De plus, la définition de T_{M-I} par mesure de résistivité(maximum de dLogρ/d(1/T) ne correspond pas nécessairement à T_{SDW} bien qu'elle puisse y être proportionnelle. Toutefois, nous croyons que cette interprétation rend compte des phénomènes observés décrits ci-après et surtout de la forte variation de T_{M-I} au voisinage de P_c qui a été mise en évidence dans tous les membres de la famille $(TMTSF)_2X$ et, pour nos mesures dans $(TMTTF)_2Br$.Il demeure toutefois à prouver que soit g_3 diminue sous pression, soit $(2g_2-g_1)$ varie par rapport à g_3 sous pression, ou peut-être les deux.Notons enfin que cette formule a été établi en négligeant les fluctuations supraconductrice dans la phase conductrice,qui peuvent conduire àune variation quasi verticale de T_{M-I} près de $P=P_c$.

L'ensemble des mesures de résistivité a montré, qu'en absence des effets extrinsèques, les pression critiques sont rangées dans le même ordre que les dimérisations mesurées à pression et température ambiantes. En particulier $(TMTTF)_2Br$ est le moins dimérisé de sa famille ainsi que $(TMTSF)_2ClO_4$ qui est supraconducteur à pression ambiante. Nous pensons donc que la pression modifie considérablement cette dimérisation, ce qui a pour conséquence de réduire la diffusion Umklapp et d'atteindre un état supraconducteur à la pression Pc. Lorsque la pression augmente, le caractère pertinent de g_3 disparaît graduellement et, comme nous l'avons dit, les fluctuations supraconductrices sont plus susceptibles de se développer; ceci peut expliquer l'apparition progressive de la magnétorésistance observée dans $(TMTTF)_2Br$.

II.2. Etats intervenant dans le diagramme de phase

Les éléments de la famille $(TMTTF)_2X$ sont plus dimérisés que ceux de $(TMTSF)_2X$. Sur l'exemple de $(TMTTF)_2Br$, nous pouvons donc dire que le diagramme de phase des composés $(TMTTF)_2X$ est identique à ceux de $(TMTSF)_2X$ mais décalé vers les hautes pressions. Au voisinage de P_c les études sur l'apparition de la supraconduction dans $(TMTTF)_2Br$ ont montré la même compétition entre les fluctuations d'onde de densité de spin et de supraconduction mentionnées dans $(TMTSF)_2X$. Toutefois, la stabilisation de l'état supraconducteur à T_c nécessite un couplage Josephson et il est possible que T_c soit différent pour les deux familles.

Il apparaît donc que l'état isolant pour les composés à dimérisation moyenne soit une onde de densité de spin pour les deux familles. Mais la nature de l'état basse température des composés à forte dimérisation est loin d'être claire et nous nous proposons de la discuter sur l'exemple de $(TMTTF)_2PF_6$ à pression ambiante dans le cadre des hypothèses précédentes. L'existence possible d'une onde de charge à $4k_F$ (périodicité a) est en accord avec une localisation des électrons sur chaque site mentionnée par Coulon et al[29]. Si cette localisation conduit à un minimum de résistivité à haute température, elle n'est pas caractérisée par un état isolant avec gap au niveau de Fermi. Elle n'interdit donc pas l'apparition à basse température d'un nouvel état condensé,

comme nous l'avons observé en RMN. L'absence d'onde de densité de charge à $2k_F$ selon la théorie suggère que les satellites observés par rayons X[47] ne sont pas dues à une transition de Peierls normale; ceci semble justifié par la faible intensité des effets observés en comparaison de ceux de TTF-TCNQ par exemple. Il est alors tentant d'interpréter l'état "basse température" de $(TMTTF)_2PF_6$ comme un état de Spin-Peierls: une transition structurale apparaît vers 15K[47] et, à cette même température, la susceptibilité paramagnétique[29] décroît fortement. Mais il est impossible d'expliquer alors la valeur constante du taux de relaxation au dessous de T_m, incompatible avec l'appariement des électrons. L'image d'électrons localisés s'avère donc insuffisante: soit les électrons forment une onde de spin à $2k_F$ (créant ainsi une onde de charge à $4k_F$), soit les électrons sont dimérisés, formant un état singulet de spin et une onde de densité de charge à $2k_F$. Il faut donc admettre la coexistence, sous des formes à définir, d'effets magnétiques et sur le réseau. Il se peut que, comme le montre la théorie g_1-g_2, les fluctuations CDW et SDW soient en forte compétition au dessus de la transition et que pour $T=T_{M-I}$ une distortion du réseau à $2k_F$ se mette en place (SP), mais en laissant un faible gap dans les excitations magnétiques.

D-III Conclusion

La transition Métal-Isolant dans $(TMTTF)_2X$ était auparavant associée, d'après les résultats de $(TMTTF)_2PF_6$, à une transition de Peierls et les propriétés du gaz d'électrons semblaient très différentes de celles de $(TMTSF)_2X$. La simple substitution du soufre au sélénium, qui sont dans la même colonne du tableau de Mendéléïev, ne pouvait seule expliquer cette différence. Nous avons montré qu'il existe d'étroites relations entre les deux familles qui se concrétisent essentiellement par i) la similitude des diagrammes de phase et ii) un grand nombre d'instabilités communes, même dans le domaine fluctuatif. Nous croyons que les propriétés du gaz d'électrons commun aux deux familles sont en bonne partie contrôlées par la diffusion Umklapp reliée à la dimérisation. De plus, il apparaît un état "basse température" à caractères nouveaux dont l'étude pourra apporter de meilleurs renseignements sur les caractéristiques du gaz d'électrons.

Notons que la diffusion Umklapp a déjà été introduite par Horovitz et al[49] pour expliquer l'avènement de la supraconduction avec la pression. Négligeant la dimérisation, ils utilisent la symétrie planaire de glissement pour montrer que les anions créent un potentiel de périodicité correspondante à $4k_F$ conduisant à un processus de diffusion Umklapp retardé par les phonons. Les résultats des calculs correspondants montrent que les états isolants sont favorisés par ce processus. Si ceux-ci peuvent expliquer les résultats de $(TMTSF)_2X$, il semble qu'il soit plus difficile de les utiliser pour $(TMTTF)_2X$ car la dimérisation ne peut être négligée et surtout d'expliquer le lien entre les deux familles.

Néanmoins nous sommes conscients que l'interprétation faite peut engendrer des objections et d'autres expériences sont nécessaires. Parmi les choix possibles, certaines semblent fondamentales:

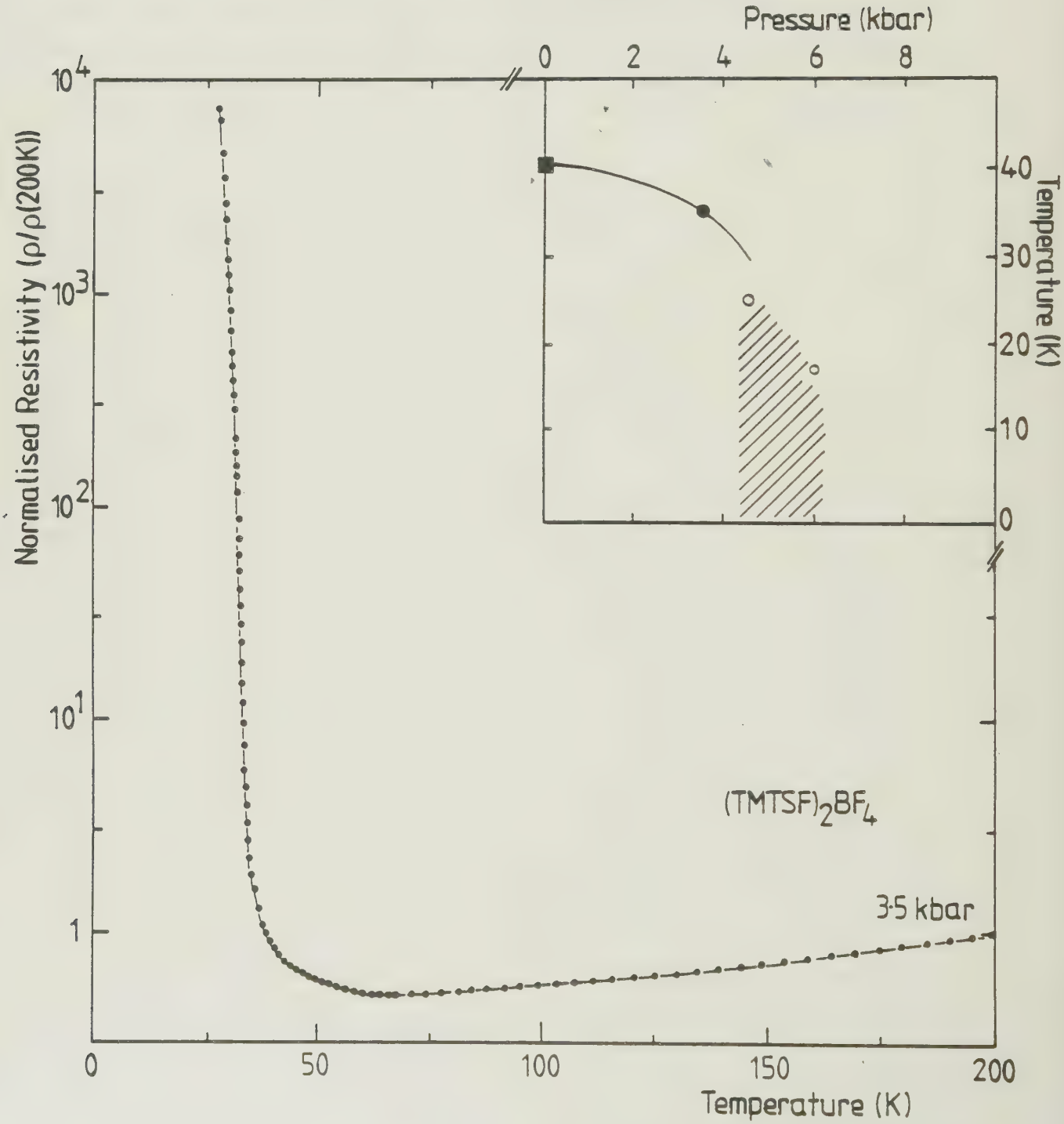
- la recherche de l'état supraconducteur dans $(TMTTF)_2Br$ à 25 kbar. L'existence et l'évaluation de T_c permettront de dire si le couplage Josephson et $(2g_2-g_1)$ sont variables d'une famille à l'autre au voisinage de P_c. L'utilisation d'un cryostat à dilution à 25 kbar nécessite malheureusement la construction d'une nouvelle cellule de pression.
- l'investigation de l'état isolant de $(TMTTF)_2PF_6$ à 16 Kbar par RMN. En effet, la comparaison des diagrammes de phase suggère que dans cette gamme de pression la condensation d'une onde de densité de spin doit apparaître à basse température. Pour cette expérience, il faut trouver, un milieu transmetteur de pression sans proton ayant une température de solidification à 16 kbar inférieure à la température de destruction des échantillons.
- Une étude structurale sous pression. Il est important de montrer quel est l'effet de la pression sur les paramètres cristallins et si, en particulier, la dimérisation est bien réduite.
- Une étude plus détaillée de l'état "Spin Peierls".

Les composés candidats à la supraconduction à basse pression sont donc ceux ayant une faible dimérisation. Pour augmenter T_c, il est nécessaire, pour le gaz d'électrons, de maîtriser $2g_2-g_1$ et le couplage Josephson. L'étude de $(TMTSF)_2X$ montre que ces deux paramètres sont peu sensibles d'un composé à l'autre car T_c varie peu autour de 1 K. L'évaluation de T_c dans $(TMTTF)_2Br$ peut donc permettre de savoir si l'atome de Se joue un rôle sur ces paramètres.

Ce qui a été décrit jusqu'ici concerne les propriétés "intrinsèques" du gaz d'électrons avec son réseau. Dans la partie suivante, nous voulons décrire sur un exemple, l'effet extrinsèque de mise en ordre des anions qui a une grande importance. Nous aurons ainsi, avec ce qui précède, mis en évidence la grande sensibilité des systèmes unidimensionnels aux paramètres extérieurs.

Figure 3.8

Résistivité de $(TMTSF)_2BF_4$ à 3.5 Kbar



- E - EFFET DE MISE EN ORDRE DES ANIONS: $(TMTSF)_2BF_4$

E-1 Transition métal-isolant

$(TMTSF)_2BF_4$ a une structure identique à celle des autres composés de la famille, mais il a la particularité de posséder un anion non centrosymétrique, qui, nous l'avons vu, occupe les centres d'inversion du réseau. Des mesures de résistivité selon l'axe des chaînes et de pouvoir thermoélectrique à pression ambiante [20] mettent en évidence la transition d'un état métallique vers un état isolant à 40 K. Bien qu'aucune étude structurale n'ait été faite sur ce composé, la valeur élevée de T_{M-I} et l'analogie avec $(TMTSF)_2ReO_4$ suggèrent que cette transition est associée à une mise en ordre des anions; ceci sera discuté dans la partie II.

Pour étudier l'effet de la pression, nous avons procédé à des mesures de conductivité selon l'axe des chaînes. La mise en ordre des anions est très sensible aux paramètres de maille et il apparaît quatre situations bien distinctes:

- P = 3.5 kbar : (fig.38). Le comportement métallique ($\sigma_{max}/\sigma_{200} = 2.4$) est modifié à basse température par une transition vers un état isolant. La détermination de T_{M-I} par le maximum de $d\log\rho/d(1/T)$ est de 35 K; le gap existant dans la phase isolante est très élevé ($\sim$1000 K). Les résultats sont donc identiques à ceux obtenus à pression atmosphérique, la température de transition étant légèrement abaissée.

- P = 4.5 kbar : La phase conductrice à haute température (T>30 K) est modifiée à basse température par des anomalies ayant un caractère d'hystérésis très marqué. Une première série de mesures (fig.39) montre la différence qui existe dans le domaine (10 K<T<25 K) entre le refroidissement (cercles blancs) et le

Figure 39

Résistivité de $(TMTSF)_2BF_4$ à 4.5 kbar

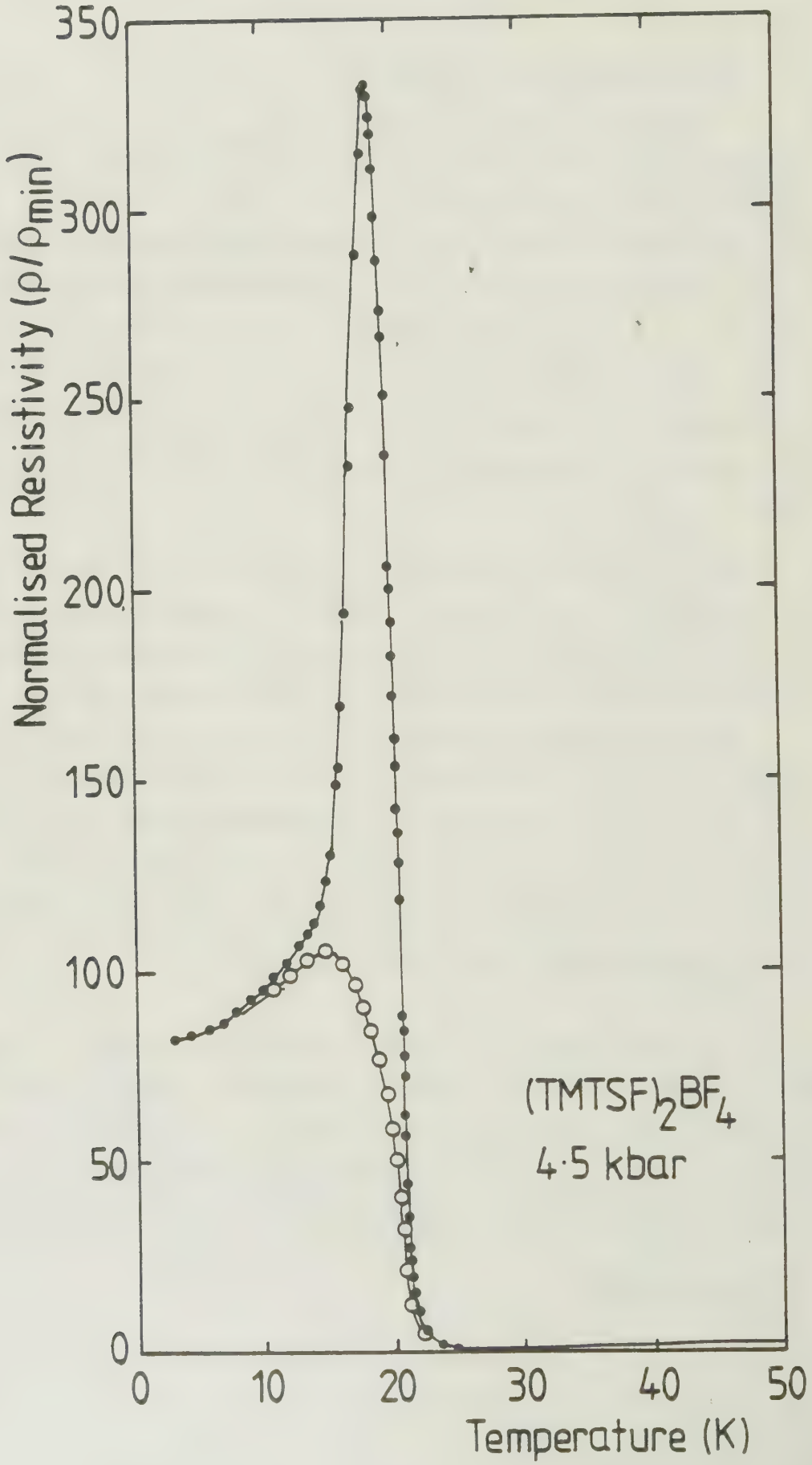


Figure 40

Mise en évidence de l'effet d'hystérésis

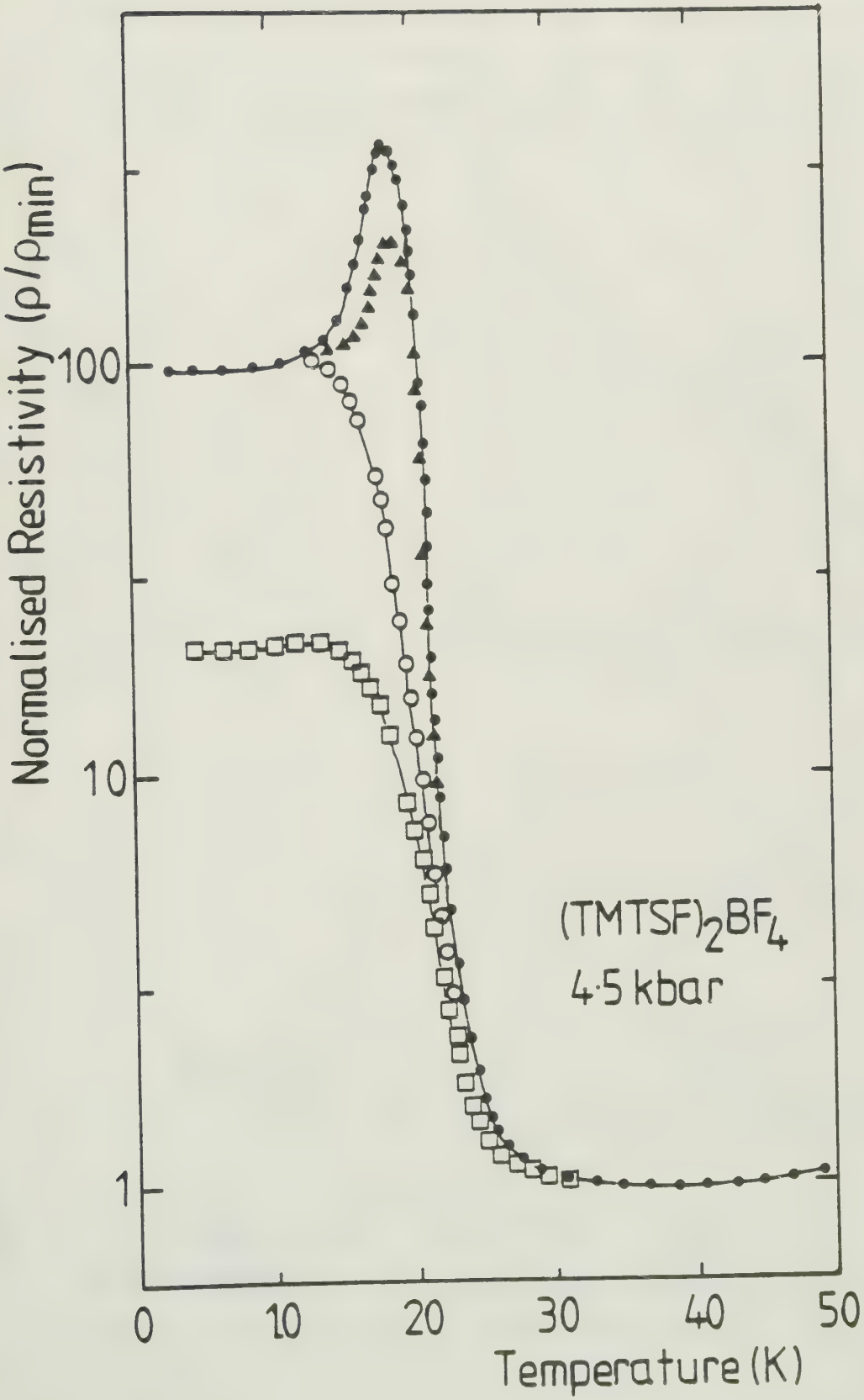
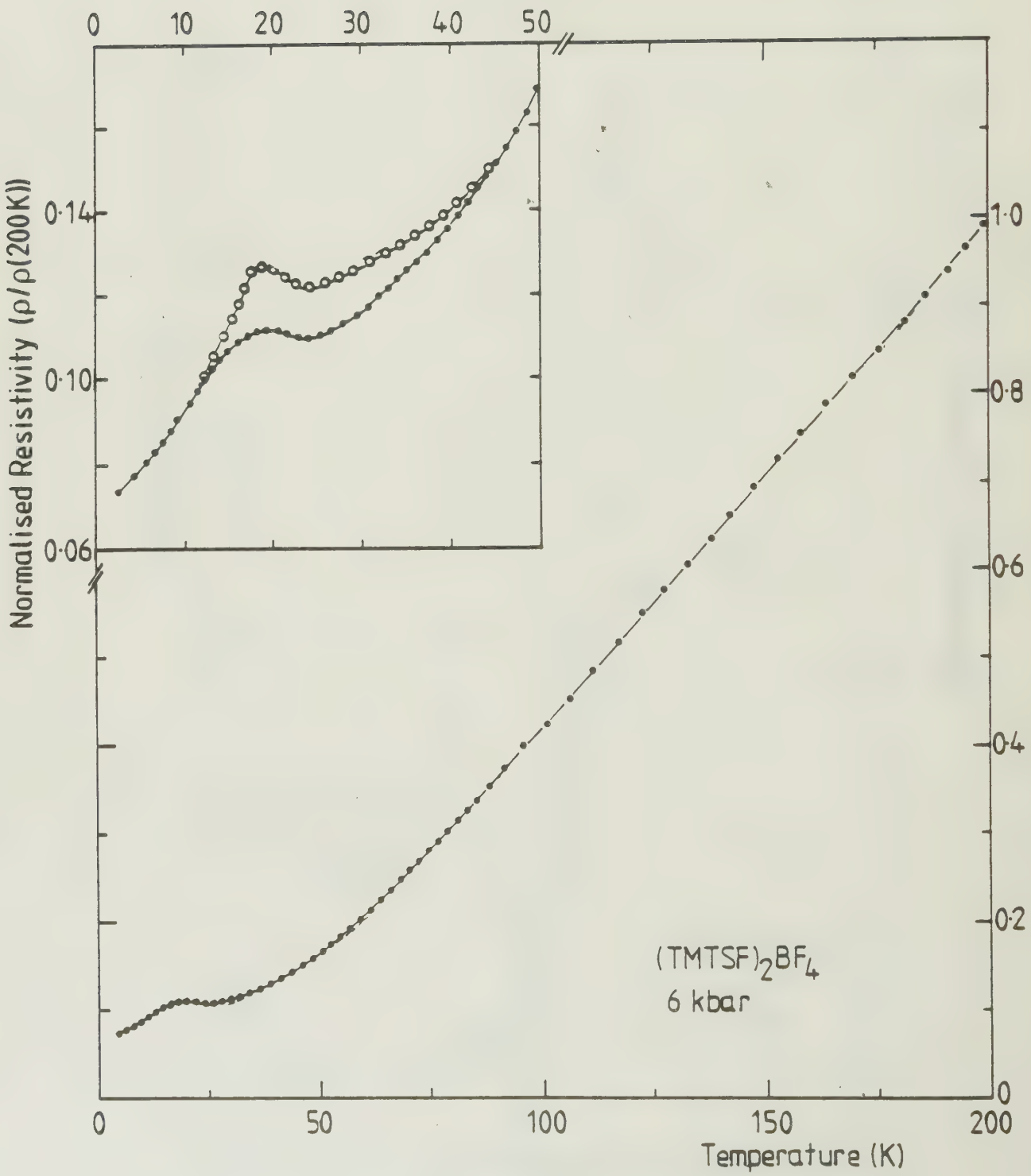


Figure 41

Atténuation de l'effet par une pression de 6 kbar



réchauffement (points noirs). Il est à noter que la mesure de résistivité se fait "au vol", sans stabilisation de température et qu'expérimentalement, la vitesse de variation de la température est plus grande au refroidissement. A basse température (jusqu'à 1.4 K) la résistance sature à une valeur 20 fois plus élevée que celle à température ambiante; l'absence de transition proprement dite montre donc l'absence de tout ordre tridimensionnel à basse température. Une série de mesures complémentaires (fig. 40) montre qu'il est possible de faire évoluer la valeur de la résistance à basse température par un cycle thermique approprié. Un refroidissement rapide (carrés blancs) crée une saturation sans pic de la résistivité. Le réchauffement ne fait pas apparaître d'hystérésis; mais si l'on fait décroître la température à partir du milieu du palier et plus lentement (points blancs) la résistivité croît vers une valeur beaucoup plus importante. Un autre cycle de température (triangles puis points noirs) fait apparaître un pic à une valeur cent fois plus élevée qu'à température ambiante. Aucune activation de la conductivité n'est mise en évidence jusqu'à 1.4 K.Notons que le maximum de conductivité apparaît pour des températures différentes dans les deux séries de mesure; ceci est peut-être dû à une différence de qualité chimique ou de vitesse de refroidissement.

- P = 6 kbar: Les résultats présentés sur la fig.41 sont caractéristiques d'un métal jusqu'à 1.4 K, avec toutefois une anomalie ayant son maximum à environ 18 K. Bien que moins prononcé, le phénomène d'hystérésis est toujours apparent (points noirs refroidissement, cercles blancs réchauffement) et conduit à une augmentation de la résistivité.

- P = 8 kbar et 12 kbar: Pour ces pressions plus élevées, la variation de la résistance avec la température est celle d'un métal jusqu'à 1.4 K sans aucune anomalie à basse température.

E-II Interprétation

Il est clair que les différents effets sont dûs à une mise en ordre des anions. Deux composés présentent les mêmes caractères

$(TMTSF)_2ReO_4$ et $(TMTSF)_2NO_3$. Dans le deuxième, la mise en ordre ne conduit pas la transition et ne se manifeste que par une anomalie, l'état isolant étant certainement dû à la condensation d'une onde de densité de spin. Nous baserons donc notre interprétation par comparaison avec $(TMTSF)_2ReO_4$, dont l'anion est similaire à BF_4.

II.1. Transition Métal-Isolant dans $(TMTSF)_2ReO_4$

Les anions occupant les centres d'inversion du réseau, il existe pour eux deux positions privilégiées qui sont séparées par une barrière de potentiel due à l'environnement des molécules organiques. A température ambiante, ces deux positions sont statistiquement équipeuplées et les ions ne créent qu'un processus de diffusion pour les électrons. Dans $(TMTSF)_2ReO_4$, il est observé à la transition (T_{M-I}= 182 K) à pression ambiante, une mise en ordre des anions selon $\vec{q}_o = (2k_F, \frac{2\pi}{2b}, \frac{2\pi}{2c})$ [47] qui réalise un bon nesting de la surface de Fermi. Un gap est donc ouvert au niveau de Fermi dont la valeur élevée (1800 K) montre que les anions sont orientés de façon alternée. Cette position est énergétiquement défavorable pour le système des anions; Jacobsen et al [50] ont montré qu'il est nécessaire d'introduire le gaz d'électrons pour expliquer ce processus. La transition se fait selon le même mécanisme que dans celle de Peierls, mais le potentiel périodique est uniquement dû aux anions. Ceci explique la valeur anormalement élevée du gap (directement lié à l'énergie de mise en ordre des anions) incompatible avec une transition de Peierls normale où une théorie de champ moyen donne la relation entre T_c et Δ: $\Delta = 1.76\ T_c$

Remarque: le processus de diffusion dû à la position aléatoire des anions n'est pas négligeable. Dans $(TMTSF)_2NO_3$, la mise en ordre se fait selon $\vec{q} = (2k_F, 0, 0)$. Le nesting est alors mauvais: l'ouverture d'un gap sur une faible partie de la surface de Fermi ne peut compenser le gain de conductivité résultant de la perte de diffusion. On observe un changement de courbure dans le sens d'une meilleure conduction.

II.2. Effet de la pression sur $(TMTSF)_2BF_4$

Nous faisons donc l'hypothèse que la transition Métal-Isolant apparaissant à 40 K dans $(TMTSF)_2BF_4$ est due à une mise en ordre d'orientation des ions BF_4^- selon le vecteur d'onde $(2k_F, \frac{2\pi}{2b}, \frac{2\pi}{2c})$. L'ion BF_4^- est plus petit que l'ion ReO_4^- et l'énergie électrostatique E_u de mise en ordre est plus faible§. Mais l'énergie de couplage avec les électrons ΔV est aussi plus faible. Il est donc impossible de dire si la température telle que l'énergie électrostatique $\chi_{q=2k_F} |\Delta V|^2$ compense E_u sera plus faible ou plus forte que dans $(TMTSF)_2ReO_4$. La valeur de T_{M-I} semble donc montrer que le couplage est plus affecté que E_u par la diminution de la taille de l'anion.

Pour interpréter l'effet de la pression (jusqu'à 3.5 kbar) il apparaît le même genre d'effet. La diminution des distances cristallographiques augmente l'énergie électrostatique mais augmente aussi le couplage ΔV avec les électrons. Il semble ici que l'énergie électrostatique Eu soit plus sensible à la pression et il faut atteindre une température plus basse pour que l'énergie électronique compense l'énergie électrostatique des anions.

Pour une pression de 4.5 kbar, la possibilité de faire varier l'état de basse température par un cycle thermique approprié montre que cet état est métastable&. Il est fortement possible que la pression crée une élévation de la barrière de potentiel séparant les deux positions privilégiées de l'anion. Le temps de mise en ordre est alors comparable au temps de variation de température dans la région critique. L'état "basse température" est alors caractérisé par une succession de domaines ordonnés et désordonnés (respectivement isolants et conducteurs) dont la taille et la disposition dépendent de la vitesse de variation thermique et de "l'histoire" de l'échantillon. La résistance résiduelle ici très grande serait alors due à la présence des domaines isolants. Le phénomène de l'hystérésis est alors dû à la comparaison entre la vitesse d'évolution des domaines et la vitesse thermique. L'observation d'un pic peut s'expliquer par l'action conjuguée de

§:dans un modèle de Coulomb

&:comme pour $(TMTSF)_2ReO_4$ (51)

l'effet de température sur les électrons dans les domaines conducteurs et de la forte contribution des fluctuations critiques de mise en ordre à la diffusion des électrons.

- A 6 kbar, il est raisonnable de penser que l'effet de mise en ordre est encore plus faible, le comportement métallique, malgré l'anomalie, peut s'expliquer de deux manières non exclusives. Premièrement le nombre et la taille des domaines isolants sont certainement plus faibles, ce qui réduit considérablement la résistance résiduelle. Deuxièmement, l'effet de la pression peut être de déformer la surface de Fermi car $t_\perp$ augmente. Le nesting est alors moins effectif, et dans les domaines de mise en ordre, il n'y a qu'une diminution du nombre d'électrons au niveau de Fermi et non pas l'ouverture d'un gap.

Pour les pressions plus élevées, l'absence d'anomalie montre que les anions sont gelés à basse température dans un état désordonné, la barrière de potentiel étant trop forte pour permettre un retournement de l'anion.

Il n'a pas été possible d'effectuer les mesures de résistivité au dessous de 1.4 K. Il n'est pas impossible que dès 4.5 kbar, un état supraconducteur apparaisse à très basse température, comme cela a été observé dans $(TMTSF)_2ReO_4$. De plus amples investigations sont nécessaires pour étudier la mise en ordre des anions; par exemple, il est possible que la mise en ordre ne se fasse pas seulement sur l'orientation mais aussi par un déplacement du centre de gravité selon le même vecteur $\vec{q}_o$. On peut penser qu'il y aurait alors des effets sur le réseau.

Remarque: Récemment, ces effets de mise en ordre ont été observés de façon plus subtile. Sur $(TMTSF)_2ClO_4$, la transition Métal-Isolant n'apparaît pas à pression ambiante: il n'y a donc pas d'état ordonné des anions selon $\vec{q}_o$. Mais un refroidissement rapide permet d'observer, avant la transition supraconductrice, un comportement

semiconducteur[52]. De plus de récentes mesures de RMN[53] ont montré que, sous champ magnétique, une onde de densité de spin pouvait être stabilisée à une température d'autant plus basse que l'ordre est bon. Sans entrer dans les détails, il semble que cette mise en ordre soit un arbitre entre la supraconduction et l'onde de spin. De toute façon ses effets sont très importants et montrent encore une fois la grande sensibilité du gaz d'électrons 1D.

C O N C L U S I O N

L'étude de deux éléments de la famille $(TMTTF)_2X$ n'ayant pas d'effets particuliers de mise en ordre des anions, s'est montrée très utile. Elle a mis en évidence une grande similitude de comportement entre les deux familles $(TMTSF)_2X$ et $(TMTTF)_2X$, permettant ainsi une meilleure approche des interactions existant au sein du gaz d'électrons et des propriétés électroniques en résultant.

L'existence d'un état d'onde de densité de spin pour des pressions inférieures à la pression critique renforce l'idée de compétition entre magnétisme et supraconduction. Si l'état supraconducteur n'a pu être stabilisé, nous avons observé pour des mesures de conductivité et de magnétorésistance que la contribution des fluctuations supraconductrices à la conduction totale augmente fortement avec la pression au détriment de l'onde de densité de spin dont la température de stabilisation décroît. Ce comportement conduit à un diagramme de phase identique aux éléments de $(TMTSF)_2X$, la pression critique étant plus élevée.

La comparaison entre les deux familles a fortement suggéré l'importance de la diffusion Umklapp due à la dimérisation des molécules organiques. Ce point doit bien sûr être confirmé par d'autres observations mais, d'ores et déjà, il est nécessaire d'expliquer la nature complexe de l'état isolant de $(TMTTF)_2PF_6$ présentant un caractère magnétique et des effets sur le réseau.

Il semble donc que les phénomènes de supraconduction dans les systèmes unidimensionnels ne reposent pas uniquement sur les atomes de sélénium et qu'il soit important de respecter : la stoechiométrie 2:1 ; une haute pureté

chimique ; une faible dimérisation. Nous avons montré, sur un exemple $(TMTSF)_2BF_4$ les effets de mise en ordre des anions ; de récentes observations montrent que cette mise en ordre peut, pour certains composés, contrôler la compétition entre le magnétisme et la supraconduction.

R E F E R E N C E S

Référence générale: D.Jérome et H.Schulz, à paraître dans "Advances in Physics" (1982).

(1) Little W.A. - Phys.Rev. A 134, 1416 (1964).
- Scientific American, février 1965, p.21.

(2) Bechgaard K., Carneiro K., Rasmussen F.B., Olsen M., Rindorf G., Jacobsen C.S., Pedersen H. and Scott J.C. J.Amer.Chem.Soc. 103, 2440 (1981).

(3) Rice M.J., Strässler S., SSC 13, 125 (1973).

(4) Rice M.J., Plenum B7.

(5) Scott J.C., Mol.Cryst.Liq.Cryst.Proceedings of Boulder Conference Part B, 405 et références à l'intérieur.

(6) Bray J.W., L.V.Znterrante, Jacobs J.S. and Bonner J.C. à publier dans "Extended Linear Chain Complexes" Vol.4 ed. J.Miller.

(7) Emery V.J., Highly Conducting 1 D Solids, Plenum press, édité par Devreese.

(8) Scalapino D.J., Sears M., Ferrell R.A. Phys.Rev. B 6 3409 (1972).

(9) HOrovitz B., Guttfreund H., Weger M. Phys.Rev.B 12, 3174 (1975).

(10) Solyom J., Adv. Phys.28, 201 (1979).

(11) Luttinger J.M., J.Mat.Phys.4, 1154 (1963).

(12) Horovitz B., SSC 18, 445 (1976).

(13) Lee P.A., Rice T.M., Anderson P.W. Phys.Rev.Lett.31, 462 (1973).

(14) Ginzburg V.L., Sov.Phys.Solid State 2, 1824 (1960).

(15) Schulz H.J., Mol.Cryst.Liq.Cryst.79, 199 (1982).

(16) Schulz H.J., Jérome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. J.Phys.42, 991 (1981).

(17) Sham L.J., Patton B.R., Phys.Rev.B 13, 3151 (1976).

(18) Mc Millan W.L., Phys.Rev.B 14, 1496 (1976).

(19) Jérome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. J.Phys.Lettres 41, L95-L98 (1980).

(20) Bechgaard K., Jacobsen C.S., Mortensen K., Pedersen H.J. Thorup N.SSC 33, 1119 (1980).

(21) Pouget J.P., Moret R., Comès R., Bechgaard K., Fabre J.M., Giral L., Mol.Cryst.Liq.Cryst. 79 (1982).

(22) Friedel J., Jérome D., à paraître dans Contemporary Physics (1982).

(23) Torrance J.B., Pedersen H.J., Bechgaard K., Phys.Rev.Letters 49, 12 (1982), 881.

(24) Andrieux A., Jérome D., Bechgaard K. J.Phys.Lettres 42, 87-90 (1981).

(25) Mortensen K., Tomkiewicz Y., Bechgaard K. Phys.Rev.B 25 (1982) 3319.

(26) Barisic S., Brazovoskii S., Recent Development in Condensed Matter, V.1, 327,Plenum (1981).

(27) More C., Roger G., Sorbier J.P., Jérome D., Ribault M., Bechgaard K., J.Phys.Lettres 42 , 313 (1981).

(28) Jacobsen C.S., Tanner D.B., Bechgaard K., Mol.Cryst.Liq.Cryst 79 (1982), 25.

(29) Coulon C., Delhaes P., Flandrois S., Lagnier R., Bonjour E., Fabre J.M., paru au J.Phys.(1982).

(30) S.S.P.Parkin, Communication privée.

(31) Mortensen K.(Communication orale).

(32) Delhaes P., Coulon C., Amiell J., Flandrois S., Toreilles E., Fabre J.M., Giral L., Mol.Cryst.Liq.Cryst.50, 43 (1979).

(33) Bickford L.R., Kanazawa K.K., J.Phys.Chem.Solids 37, 839 (1976).

(34) Mazaud A., Thèse 3ème cycle, Orsay (1981).

(35) Welber B., Seiden P.E., Grand P.M. Phys.Rev.B 18, 6 (1978), 2692.

(36) Pouget J.P., Communication Privée.

(37) The Principles of Nuclear Magnetism, A.Abragam, Oxford.

(38) Magnetic Resonance, C.Slichter, Harper International Student Reprint.

(39) Clark W.G., Review of Scientific Instruments, 35, 3, 316 (1964).

(40) Voir par exemple S.Clough J.Phys.C 14, 1009 (1981). J.Phys.C 4, 2180 (1971).

(41) Scott J.C., Engler E.M., Clark W.G., Murayama G., Bechgaard K., Pedersen H.J., Mol.Cryst.Liq.Cryst.79, 61 (1982)

(42) Keffer F., Kitter C., Phys.Rev.85, 2, 329 (1952).

(43) Moriya T., J.Phys.Soc.Jap.18, 516 (1963).

(44) Moriya T., Ueda K., SSC 15, 169 (1974).

(45) Parkin S.S.P., Scott J.C., Torrance J.B., Engler E.M. à paraître.

(46) Coulon C., communication privée.

(47) Pouget J.P., Moret R., Comès R., Bechgaard K., Fabre J.M., Giral L., Mol.Cryst.Liq.Cryst.79 (1982) 129.

(48) Emery V.J., Bruinsma R., Barisic S.,
Phys.Rev.Letter 48, 1039 (1982).

(49) Horovitz B., Gutfreund H., Weger M.,
SSC 39, 541 (1981).

(50) Jacobsen C.S., Pedersen H.J., Mortensen K., Rindorff G.,
Thorup N., Torrance J.B., Bechgaard K.,
J.Phys.C.(15) 1982, 2651.

(51) S.S.P.Parkin, Jérome D., Bechgaard K.
Mol.Cryst.Liq.Cryst.79, 213 (1982).

(52) Tomic S. et al, à paraître dans J.de Physique Lettres (1982).

(53) Takahashi T., Jérome D., Bechgaard K.,
J.Phys.Lettres 43 (1982) 565.

RESUME

Cette thèse présente une étude, sous pression hydrostatique, des propriét électroniques de conducteurs organiques basés sur la molécule (TMTTF) "tétraméthyltétrathiofulvalène": $(TMTTF)_2Br$ et $(TMTTF)_2PF_6$.

Les résultats principaux sont bien représentés par $(TMTTF)_2Br$: la transition métal-isolant apparaissant à basse température est supprimée par une pression de 24Kbar avec la possibilité d'existence de fluctuations supraconductrices à basse température; de plus l'état isolant est caractérisé par la stabilisation d'un onde de densité de spin. Ce comportement, semblable à celui de la famille homologue sélénié, a suggéré une interprétation théorique probal fondée sur le rôle de la diffusion Umklapp.

Enfin, une approche expérimentale de l'effet de mise en ordre des anions est présentée sur l'exemple de $(TMTSF)_2BF_4$.

MOTS-CLES

Conducteur organique
métal-isolant (transition)
onde de densité de spin
supraconduction (fluctuation)